

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК 544.6.018

ГРНТИ 31.15.19, 31.15.33, 29.19.04, 29.19.17

Инв. №

УТВЕРЖДЕНО:

Исполнитель:

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина»

От имени Руководителя организации.

_____/Иванов А.О./

М.П.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 4 этапа Государственного контракта
№ 14.740.11.1292 от 17 июня 2011 г.

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.2 Проведение научных исследований целевыми аспирантами.

Проект: Сложнооксидные перовскитоподобные материалы с функциональными свойствами для среднетемпературных электрохимических устройств (синтез, структура, транспортные свойства)

Руководитель проекта:

_____/Тарасова Наталия Александровна

(подпись)

Екатеринбург
2012 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Руководитель темы:

без ученой степени, без _____ Тарасова Н. А.
ученого звания
подпись, дата

Исполнители темы:

без ученой степени, без _____ Спесивцева И. В.
ученого звания
подпись, дата

без ученой степени, без _____ Филинкова Я.В.
ученого звания
подпись, дата

без ученой степени, без _____ Белова К. Г.
ученого звания подпись, дата

РЕФЕРАТ

Отчет 51 с., 1 ч., 11 рис., 3 табл., 4 источн., 0 прил.

Ключевые слова: браунмиллерит, оксифторид, электролиты, анионное допирование, изовалентное допирование, гетеровалентное допирование, протонная проводимость, сенсоры

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 4 этапу Государственного контракта № 14.740.11.1292 "Сложнооксидные перовскитоподобные материалы с функциональными свойствами для среднетемпературных электрохимических устройств (синтез, структура, транспортные свойства)" (шифр "2011-1.3.2-226-011") от 17 июня 2011 по направлению "Проведение научных исследований целевыми аспирантами в следующих областях:- атомная энергетика, ядерный топливный цикл, безопасное обращение с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом; - водородная энергетика; - новые и возобновляемые источники энергии; - производства топлив и энергии из органического сырья; - создание энергосберегающих систем транспортировки, распределения и потребления тепла и электроэнергии; - создание энергоэффективных двигателей и движителей для транспортных средств" в рамках мероприятия 1.3.2 "Проведение научных исследований целевыми аспирантами.", мероприятия 1.3 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук и целевыми аспирантами в научно-образовательных центрах", направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Цель работы - Разработка новых материалов с улучшенными функциональными свойствами на основе сложнооксидных фаз для среднетемпературных электрохимических устройств и испытание полученных материалов в качестве газовых сенсоров. Целью IV этапа исследований является испытание сложно-оксидных материалов в качестве материала для газового сенсора

Методы:

1)метод твердофазного синтеза; 2)метод рентгенографической аттестации; 3)метод термогравиметрии; 3)метод электрохимического импеданса; 4)метод измерения

электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода; 5) метод измерения электропроводности в зависимости от парциального давления паров воды.

Инструментарий:

1.Оборудование для синтеза, термообработки и аттестации оксидных материалов: планетарная мельница Pulverizette 7 (Fritch, Германия), камерные и высокотемпературные печи (комн.<T,°C<1600), гидравлический пресс PO 3 (Emmevi, Италия), дифрактометр ДРОН-6 с высокотемпературной приставкой HDK-S1 (Edmund Buhler, Германия), дифрактометр D8 ADVANCE Bruker.

2.Электрохимический комплекс производства ООО «Элинс» (г.Черноголовка).

3.Установки для измерения транспортных свойств сложнооксидных материалов при вариации параметров среды.

4.Прибор синхронного ТГ-ДТА/ДСК анализа STA 409 PC/4/H LUXX.

5.Термогигрометр ИВГ-1МК-С

6.Компьютеры Intel Core Duo с лицензионным программным обеспечением, оснащенные математическими пакетами “Maple 9”, “Origin 7.5”, позволяющие проводить обработку полученных результатов и проведение теоретических расчетов.

Полученные результаты:

Проведено обобщение результатов предыдущих этапов работ. Сделан выбор наиболее перспективного состава в качестве материала для газового сенсора. Осуществлен синтез выбранных соединений, их рентгенографическая аттестация и комплексная аттестация по транспортным свойствам. Проведены испытания полученных соединений в качестве материала для газового сенсора. Результаты ПНИР опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология», 2012, №1 и "Журнале физической химии", 2012, том 86, № 8.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	3
СОДЕРЖАНИЕ.....	5
ВВЕДЕНИЕ	6
Испытание сложно-оксидных материалов в качестве материала для газового сенсора	7
Глава 1. Обобщение результатов предыдущих этапов работ. Выбор наиболее перспективного состава в качестве материала для газового сенсора.....	7
Глава 2. Синтез выбранных соединений, их рентгенографическая аттестация и комплексная аттестация по транспортным свойствам.....	13
2.1 Синтез и рентгенофазовая аттестация $Ba_2In_{1.8}W_{0.2}O_{5.3}$	13
2.2 Комплексная аттестация $Ba_2In_{1.8}W_{0.2}O_{5.3}$ по транспортным свойствам	14
Глава 3. Испытание полученных соединений в качестве материала для газового сенсора	20
3.1 Термический анализ	20
3.2 Тестовые испытания керамики на основе $Ba_2In_{1.8}W_{0.2}O_{5.3}$ в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора	21
Глава 4. Публикация результатов ПНИР в высокорейтинговом российском журнале	24
4.1 Общие сведения	24
4.2 Оттиски опубликованных статей	25
4.3 Ксерокопии опубликованных тезисов докладов	37
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	50
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	51

ВВЕДЕНИЕ

В качестве перспективных материалов, пригодных для использования в качестве мембран и устойчивых в широкой области парциальных давлений кислорода и температур успешно зарекомендовали себя перовскитоподобные материалы $ABO_{3-\delta}$, допированные акцепторными примесями. Акцепторное допирование катионной подрешетки обеспечивает появление вакансий кислорода и, следовательно, обеспечивает высокие значения кислородно-ионной и протонной проводимости в зависимости о влажности атмосферы. Помимо классических перовскитных фаз большой интерес представляют структурно-разупорядоченные перовскитоподобные соединения, в которых реализуется значительный кислородный дефицит.

К структурно некомплектным по кислородной подрешетке фазам относят сложные оксиды со структурой браунмиллерита $A_2B_2O_5[V_O^x]_1$. Вакансии кислорода в этой структуре упорядочены. Наиболее изучен и описан в литературе предмет изучения протонной проводимости индат бария $Ba_2In_2O_5$. Несмотря на большое количество исследований электрических свойств соединений на его основе, существенная часть измерений выполнялась без контроля парциального давления паров воды. Соответственно, не рассматривалось влияния изо- и гетеровалентного замещения на проводимость во влажной атмосфере, то есть на величину протонной составляющей проводимости.

В рамках настоящего проекта на предыдущих этапах исследований было проведено модифицирование состава структурно разупорядоченных фаз на основе браунмиллерита методами изо- и гетеровалентного замещения как катионной так и анионной подрешеток. При этом, меняя уровень кислородного дефицита, осуществлено варьирование в широких пределах концентрации протонов, и, соответственно, величины протонной проводимости. Такие системы с высокой чувствительностью к присутствию паров воды в газовой фазе потенциально могут проявлять сенсорные свойства.

Испытание сложно-оксидных материалов в качестве материала для газового сенсора

Глава 1. Обобщение результатов предыдущих этапов работ. Выбор наиболее перспективного состава в качестве материала для газового сенсора

В настоящее время быстрое сокращение природных энергоресурсов приводит к необходимости поиска новых более совершенных источников энергии. Критериями их оценки являются доступность, экономичность и возобновляемость. Водород отлично подходит на роль нового топлива, однако вопросы, касающиеся совершенствования его синтеза, транспортировки, хранения и конструирования электрохимических устройств для преобразования энергии с его помощью - до сих пор активно обсуждаются в научных кругах. В связи с этим, актуальным является поиск новых твердых электролитов с высокотемпературной протонной проводимостью, поскольку данные соединения могут использоваться в качестве функциональных материалов в различных электрохимических устройствах, таких, как топливные элементы, электрохимические насосы, газовые сенсоры и др.

В качестве перспективных материалов, пригодных для использования в качестве мембран и устойчивых в широкой области парциальных давлений кислорода и температур успешно зарекомендовали себя перовскитоподобные материалы $ABO_{3-\delta}$, допированные акцепторными примесями. Акцепторное допирование катионной подрешетки обеспечивает появление вакансий кислорода и, следовательно, обеспечивает высокие значения кислородно-ионной и протонной проводимости в зависимости о влажности атмосферы. Помимо классических перовскитных фаз большой интерес представляют структурно-разупорядоченные перовскитоподобные соединения, в которых реализуется значительный кислородный дефицит.

На I этапе был проведен анализ научной литературы по теме проекта. Было показано, что высокотемпературную протонную проводимость могут проявлять сложные оксиды со структурой браунмиллерита, к которым относится $Ba_2In_2O_5[V_o^s]_1$. Данный оксид интересен тем, что имеет большое количество структурных вакансий кислорода (~16,7%). За счет вакансий вода внедряется в структуру, образуя протонные дефекты, вследствие чего возникает протонная проводимость. Однако из-за упорядочения дефектов высоких значений проводимости достичь не удастся.

Одним из способов влияния на физико-химические свойства соединений, в том числе на возможность стабилизации той или иной структурной модификации, является замещение атомов исходной оксидной матрицы на атомы иного радиуса или валентности.

Так, гетеровалентное допирование катионной подрешетки приводит к уменьшению числа вакантных позиций кислорода, что обуславливает возможность стабилизации разупорядоченной структуры. Введение изовалентных заместителей с иными размерными характеристиками также может влиять на процессы упорядочения.

В литературе имеются работы, направленных на стабилизацию разупорядоченной высокопроводящей модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ до более низких температур. Доказано, что в In-подрешетку могут быть введены как изовалентные, так и гетеровалентные заместители, что в некоторых случаях стабилизирует разупорядоченное состояние и значительно улучшает транспортные свойства, в особенности, величину протонной проводимости.

В частности доказано, что введение на место индия трехзарядных ионов с меньшим радиусом, чем у индия (Sc^{3+} , Ga^{3+}) приводит к стабилизации разупорядоченной модификации до более низких температур, при этом общая электропроводность твердых растворов по сравнению с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ возрастает. Введение гетеровалентных ионов, например V^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} , так же стабилизирует структуру дефектного перовскита и улучшает электрические характеристики в определенном интервале.

Анализ научных информационных источников показал, что несмотря на большое количество исследований электрических свойств соединений на основе индата бария, существенная часть измерений выполнялась без контроля парциального давления паров воды. Соответственно, не рассматривалось влияния изо- и гетеровалентного замещения на проводимость во влажной атмосфере, то есть на величину протонной составляющей проводимости. Большой интерес представляет и ранее не описанное анионное допирование кислородной подрешетки, такое, как замещение ионов кислорода на фторид-ионы.

На основании проведенного анализа научной литературы были осуществлены выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований, разработан план проведения исследований.

В рамках II этапа работы были проведены экспериментальные исследования, включающие синтез выбранных для исследования соединений, их рентгенографическую аттестацию. Методом твердофазного синтеза были получены образцы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ при катионном допировании, где часть позиций In^{3+} была замещена на ионы Al^{3+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , и W^{6+} , а так же образцы, полученные при анионном замещении $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{F}^-$.

В работе были получены образцы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, где часть позиций In^{3+} замещена на изовалентные ионы меньшего радиуса – Al^{3+} , состава $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ ($0 < x \leq 0.10$). Синтез осуществляли по следующей схеме: отжиг при температурах 800°C – 24 ч; 1000°C – 24 ч; 1100°C – 24 ч; 1200°C – 24 ч. Полученные составы были исследованы

методом порошковой рентгеновской дифракции. Было показано, что образцы $0 < x \leq 0.40$ однофазны, изоструктурны индату бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, однако при увеличении содержания алюминия происходит постепенное уменьшение орторомбических искажений (отношение c/a уменьшается); составы с $x=0.36$, $x=0.40$ имеют уже тетрагональную симметрию структуры (пр.гр. $I4cm$), которая соответствует разупорядоченной высокотемпературной модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. При дальнейшем увеличении содержания алюминия в области $0.44 < x \leq 0.10$ симметрия структуры вновь понижается, происходит постепенный переход к фазе $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, структура которой описывается гексагональной симметрией (пр. гр. $P63/mmc$).

Синтез образцов состава $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+x}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) при $0 < x \leq 0.10$, осуществляли по следующей схеме: отжиг при температурах $800^\circ\text{C} - 24$ ч; $1000^\circ\text{C} - 24$ ч; $1100^\circ\text{C} - 24$ ч; $1200^\circ\text{C} - 24$ ч; $1350^\circ\text{C} - 48$ ч. Рентгенофазовый анализ показал, что составы $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+x}$ при $x = 0.0$; 1.0 — однофазны: $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ($x=0.0$) характеризуется структурой браунмиллерита с орторомбической симметрией; Ba_2InMO_6 ($x = 1.0$) — структурой кубического перовскита. Образцы с $x=0.1$; 0.2 — неоднородны и содержат фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и Ba_2InMO_6 в разных количественных соотношениях в зависимости от значения параметра x : $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+x} \equiv (1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$. При этом параметры составляющих фаз гетерофазных образцов остаются постоянными.

Образцы $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ ($0 < x \leq 0.67$) синтезировали следующим образом: отжиг при температурах $700^\circ\text{C} - 10$ ч; $900^\circ\text{C} - 10$ ч; $1000^\circ\text{C} - 10$ ч; $1200^\circ\text{C} - 10$ ч; $1300^\circ\text{C} - 10$ ч. Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы однофазны, с ростом содержания допанта возрастает симметрия структуры. Состав, содержащий вольфрам, с $x=0.1$ имеет орторомбическую симметрию, но уже при $x=0.3$ происходит стабилизация тетрагональной структуры (пр.гр. $I4cm$), которая соответствует разупорядоченной высокотемпературной модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, а при $x=0.67$ — кубической структуры (пр. гр. $Pm3m$). Для образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{1.67}\text{W}_{0.33}\text{O}_{5.5}$ (пр. гр. $I4cm$) и $\text{Ba}_2\text{In}_{1.33}\text{W}_{0.67}\text{O}_6$ (пр. гр. $Pm3m$) были рассчитаны параметры решетки, которые составили $a = 4.147(0) \text{ \AA}$, $b = 4.491(6) \text{ \AA}$ и $a = 4.155(6) \text{ \AA}$, соответственно.

В данной работе так же был проведен поиск новых оксифторидных фаз в системе $\text{BaO-In}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$. Был предложен механизм замещения, при котором количество вакансий кислорода не изменяется, но образуются вакансии в катионной подрешетке бария: $\text{Ba}_{2-0.5x}[\text{V}_{\text{Ba}}]_{0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5-y}\text{F}_y[\text{V}_{\text{O}}]_1$. Синтез образцов состава $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ осуществлялся при помощи методики твердофазного синтеза из предварительно осушенных карбонатов, оксидов и фторидов соответствующих металлов. Его проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры: $800^\circ\text{C} - 24$ ч; $1000^\circ\text{C} - 24$ ч; $1100^\circ\text{C} - 24$ ч; $1200^\circ\text{C} -$

24 ч. После каждой стадии термообработки образцы тщательно перетирались в среде этилового спирта в агатовой ступке.

Рентгенофазовый анализ составов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ показал, что образцы $0 < y \leq 0.24$ однофазны, изоструктурны $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, характеризуются орторомбической структурой браунмиллерита. Параметры элементарной ячейки также практически не меняются при увеличении содержания фторид-ионов. Составы $1.0 \leq y \leq 2.0$ не являются однофазными.

Наиболее значимые результаты данной научно-исследовательской работы были опубликованы в высокорейтинговом журнале ВАК «Журнал физической химии». Также результаты были представлены на двух международных конференциях, по результатам которых опубликованы сборники трудов:

1. XIII международный междисциплинарный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов", четыре публикации.

2. VIII международная конференция "Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики - ЭХЭ-2011", две публикации.

В рамках III этапа работы по проекту была проведена комплексная аттестация сложно-оксидных материалов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$ (где $\text{M}=\text{Al}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}$) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ по транспортным свойствам.

Измерение электропроводности осуществлялось методом электрохимического импеданса. Измерения проводили двухконтактным методом с использованием измерителя параметров импеданса Ellins в частотном интервале $10 \text{ Гц} \div 1 \text{ МГц}$ при температурах $200\text{--}1000^\circ\text{C}$. Скорость изменения температуры составляла $2^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Измерение электропроводности при вариации парциального давления кислорода производили в интервале $0.21 \div 10^{-20}$ атм. Установка для измерения электропроводности позволяла производить измерения в интервале парциальных давлений кислорода $0.21 \div 10^{-20}$ атм. Давление кислорода задавали и контролировали с помощью «кислородного насоса» и датчика парциальных давлений кислорода, изготовленных из стабилизированного твёрдого электролита на основе ZrO_2 .

Ионные числа переноса определялись при помощи расчетов из зависимостей « σ - $p\text{O}_2$ », а также методом ЭДС концентрационной ячейки. Числа переноса фтора определялись поляризационным методом.

Изовалентное замещение в катионной подрешетке $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ было осуществлено путем частичного замещения позиций In^{3+} на Al^{3+} , сопровождавшегося образованием твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5[\text{V}_\text{O}]_1$. Область гомогенности ограничена значениями параметра x от 0 до 0.44. При введении алюминия происходит стабилизация более

высокосимметричной тетрагональной модификации, характеризующейся статистическим расположением вакантных позиций кислорода, уже при комнатной температуре.

Анализ температурных зависимостей электропроводности показал, что при увеличении x происходит сглаживание и полное исчезновение скачка проводимости, сопровождающего фазовый переход для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Общая электропроводность твердых растворов, как в сухой, так и во влажной атмосфере существенно (до ~ 1.3 порядка величины) превышает значения для недопированного $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

Установлено, что электропроводность твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ как и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в сухой атмосфере определяется переносом ионов кислорода и электронных носителей p -типа. При разупорядочении кислородных вакансий с увеличением температуры возрастают как доля, так и величина ионной составляющей проводимости. Ниже 800°C во влажной атмосфере в структуре появляются протоны, вследствие чего возникает дополнительный вклад в ионную проводимость – протонный перенос.

В рамках осуществления гетеровалентного замещения в катионной подрешетке $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ были получены составы $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+x}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) и $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$. Показано, что электропроводность систем $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+x}$ ($\text{M}=\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$), для которых отсутствует область гомогенности и которые записываются в виде $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$, существенно превышает значения электропроводности составляющих их фаз – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и Ba_2InMO_6 как в сухой, так и во влажной атмосферах, и от параметра x меняется немонотонно. Данное явление объясняется наличием в системах композитного эффекта.

Установлено, что твердые растворы $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ характеризуются смешанной ионно-электронной проводимостью, значение которой для составов $x = 0.1 - 0.33$ существенно возрастает как в сухой, так и во влажной атмосфере по сравнению с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, что обусловлено увеличением ионной составляющей. Ионная проводимость в сухой атмосфере определяется переносом ионов кислорода, электронная – носителями p -типа. В атмосфере с высоким содержанием паров воды при температурах ниже 600°C твердые растворы $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ становятся преимущественно протонными проводниками.

Методом анионного замещения в работе были получены составы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ ($0 < y \leq 0.24$). Результаты выполненных комплексных исследований данных составов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ позволяют сделать вывод о том, что данные фазы являются смешанными ионно-электронными проводниками, способными к проявлению протонной проводимости. Присутствие малых концентраций фтора в матрице индата бария обуславливает рост как общей электропроводности, так и ее парциальных вкладов (ионной, протонной). Показано, что основным фактором, определяющим закономерности

электропереноса в оксифторидах, является эффект электростатического отталкивания ионов F^- и O^{2-} в анионной подрешетке. Введение небольших концентраций допанта, обладающего большей подвижностью, чем ионы исходной матрицы, приводит к активации кислородной подрешетки и увеличению подвижности ионных носителей заряда как в сухой, так и во влажной атмосферах, что, соответственно, обуславливает рост электропроводности.

Таким образом, на настоящий момент в рамках проекта получены сложно-оксидные материалы $Ba_2In_{2-x}M_xO_5$ (где $M=Al, Nb, Ta, W$) и $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$, а также проведена их аттестация по транспортным свойствам. Анализ температурных зависимостей электропроводности исследуемых образцов показал, что только для твердых растворов $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$ и состава $Ba_2In_{2-x}Al_{0.4}O_5$ наблюдается отсутствие фазового перехода в области высоких температур. Наличие такого перехода приводит к изменению размерных характеристик, и, соответственно, к ухудшению качества керамики, что делает составы с фазовым переходом нежелательными для использования в качестве материала для газового сенсора. Сравнение электрических характеристик $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$ и $Ba_2In_{2-x}Al_{0.4}O_5$ показывает, что значения электропроводности для $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$ в области $0.1 \leq x \leq 0.33$ выше, чем для $Ba_2In_{2-x}Al_{0.4}O_5$, что позволяет считать последний наименее перспективной фазой.

То есть, введение W^{6+} в катионную подрешетку In в $Ba_2In_2O_5$ приводит к стабилизации разупорядоченной модификации при $x > 0.1$, что подтверждается отсутствием фазового перехода на температурных зависимостях электропроводности. Разупорядочение вакансий кислорода в структуре способствует к росту их подвижности, что обуславливает увеличение электропроводности и является положительной характеристикой с точки зрения проводящих свойств. Помимо этого, одной из необходимых характеристик материала для его использования в газовом сенсоре является высокая чувствительность электропроводности к присутствию паров воды в газовой фазе, что было зафиксировано для составов $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$. Анализ концентрационных зависимостей электропроводности $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$ позволяет сделать вывод о том, что наиболее проводящим должен являться состав $x=0.2$.

На основании полученных результатов можно выделить наиболее перспективный состав в качестве материала для газового сенсора. Им является состав $Ba_2In_{1.8}W_{0.2}O_{5.3}$.

Глава 2. Синтез выбранных соединений, их рентгенографическая аттестация и комплексная аттестация по транспортным свойствам

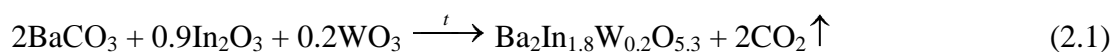
2.1 Синтез и рентгенофазовая аттестация $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$

Синтез образца состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ осуществляли твердофазным методом по следующей схеме: отжиг при температурах $700^\circ\text{C} - 10$ ч; $900^\circ\text{C} - 10$ ч; $1000^\circ\text{C} - 10$ ч; $1200^\circ\text{C} - 10$ ч; $1300^\circ\text{C} - 10$ ч. Характеристики исходных веществ и режимы их предварительной обработки приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Характеристика исходных веществ

Название вещества	Формула	Квалификация	Режим предварительной обработки
карбонат бария	BaCO_3	ос.ч. 7-4	$600^\circ\text{C} - 3$ ч
оксид индия	In_2O_3	ос.ч. 12-3	$500^\circ\text{C} - 3$ ч
оксид вольфрама	WO_3	х.ч.	$500^\circ\text{C} - 2$ ч

После каждой стадии термообработки осуществляли промежуточные перетирания в среде этилового спирта в агатовой ступке. Протекающая реакция обобщенно может быть записана следующим образом:



Рентгенограмма образца $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ приведена на рис.1.1. Полученные данные позволили установить, что данный состав характеризуется тетрагональной симметрией (пр.гр. $I4cm$), которая соответствует разупорядоченной высокотемпературной модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [1,2]. Параметры элементарной ячейки представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Параметры структуры и значение фактора толерантности (t) для $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$

x	формула	Пр.гр.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	t
0.2	$\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}[\text{V}_o]_{0.7}$	$I4cm$	5.963(6)	16.898(1)	–	601.0	0.983

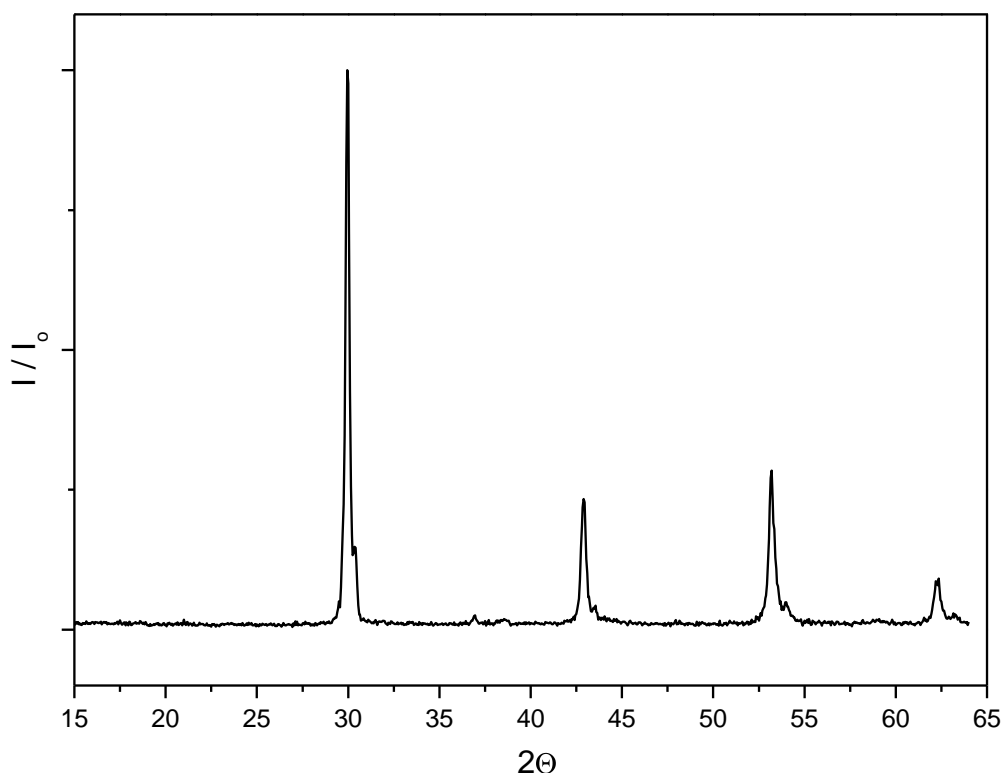


Рисунок 2.1 – Рентгенограмма состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$

2.2 Комплексная аттестация $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ по транспортным свойствам

Измерение электропроводности осуществлялось методом электрохимического импеданса. Измерения проводили двухконтактным методом с использованием измерителя параметров импеданса Ellins в частотном интервале 10 Гц ÷ 1 МГц при температурах 200–1000°C. Скорость изменения температуры составляла 2°C/мин. Относительная погрешность измерения составляющих импеданса составляла в среднем 0.3–0.5% (в зависимости от величин измеряемого импеданса и рабочей частоты).

Измерение электропроводности проводили в атмосферах с различной влажностью.

Парциальное давление паров воды задавали следующим образом:

– циркуляцией воздуха, последовательно пропущенного через 30% раствор NaOH (осуществляется очистка от CO_2 для предотвращения карбонизации керамики) и насыщенный раствор KBr – *влажная атмосфера* ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм.);

– циркуляцией воздуха, пропущенного через гранулированный хлорид кальция CaCl_2 , порошок оксида фосфора P_2O_5 и реактив АСКАРИТ, содержащий твердую щелочь (для улавливания CO_2) – *сухая атмосфера* ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм.).

Значения $p_{\text{H}_2\text{O}}$ фиксировали с помощью измерителя влажности газов ИВГ-1 МК-С.

Измерение электропроводности при вариации парциального давления кислорода производили в интервале $0.21 \div 10^{-20}$ атм.

Установка для измерения электропроводности позволяла производить измерения в интервале парциальных давлений кислорода $0.21 \div 10^{-20}$ атм. Давление кислорода задавали и контролировали с помощью «кислородного насоса» и датчика парциальных давлений кислорода, изготовленных из стабилизированного твёрдого электролита на основе ZrO_2 .

На рисунке 2.2 показаны температурные зависимости общей электропроводности образца $Ba_2In_{1.8}W_{0.2}O_{5.3}$ в сухой и влажной атмосферах в сравнении с данными для $Ba_2In_2O_5$. Как видно, для W-замещенного состава наблюдается значимое увеличение проводимости в сравнении с $Ba_2In_2O_5$.

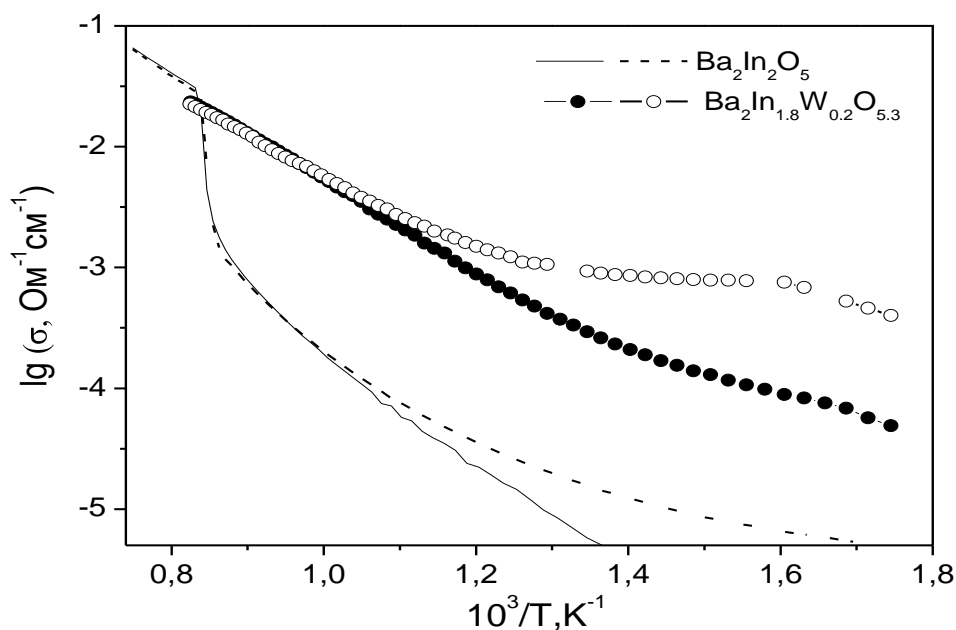


Рисунок 2.2 – Температурные зависимости электропроводности твердых растворов $Ba_2In_{1.8}W_{0.2}O_{5.3}$ в сухой и влажной атмосферах в сравнении с данными для $Ba_2In_2O_5$

Анализ концентрационной зависимости электропроводности $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$ показывает, что, как и было прогнозировано, выбранный состав $Ba_2In_{1.8}W_{0.2}O_{5.3}$ характеризуется максимальными значениями электропроводности (рисунок 2.3).

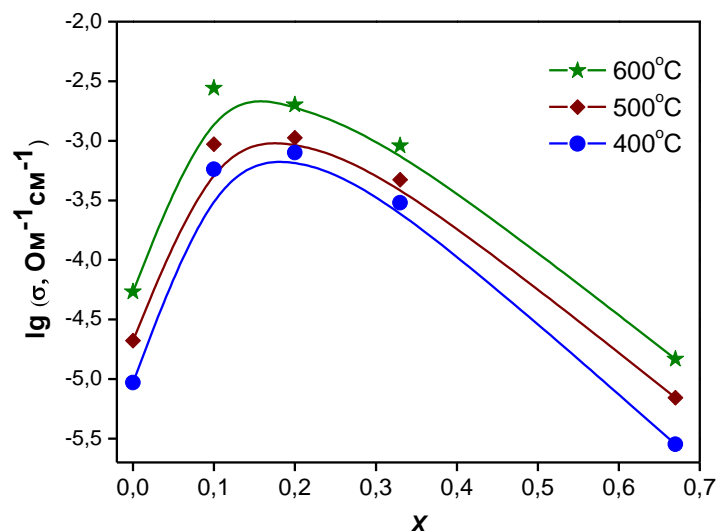


Рисунок 2.3 – Зависимость электропроводности от состава твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ во влажной атмосфере

Для выделения парциальных вкладов проводимости были проведены измерения электропроводности как функции парциального давления кислорода. Зависимости электропроводности $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ от парциального давления кислорода в сухой атмосфере, а также в сухой и влажной атмосфере в сравнении представлены на рисунках 2.4 и 2.5 соответственно.

В *сухой атмосфере* в области высоких значений ($p\text{O}_2 > 10^{-4}$ атм) $p\text{O}_2$ кривые имеют положительный наклон, характеризующий вклад электронной проводимости p -типа, образование которых описывается уравнением 2.2.



В области средних и низких $p\text{O}_2$ ($p\text{O}_2 < 10^{-4}$ атм) наблюдается плато $p\text{O}_2$ -независимости, которое является проявлением доминирующей ионной проводимости.

Во *влажной атмосфере* ниже 800°C наблюдается увеличение общей проводимости и расширение электролитической области, что связано с ростом ионной составляющей проводимости из-за появления более подвижных протонных носителей заряда.

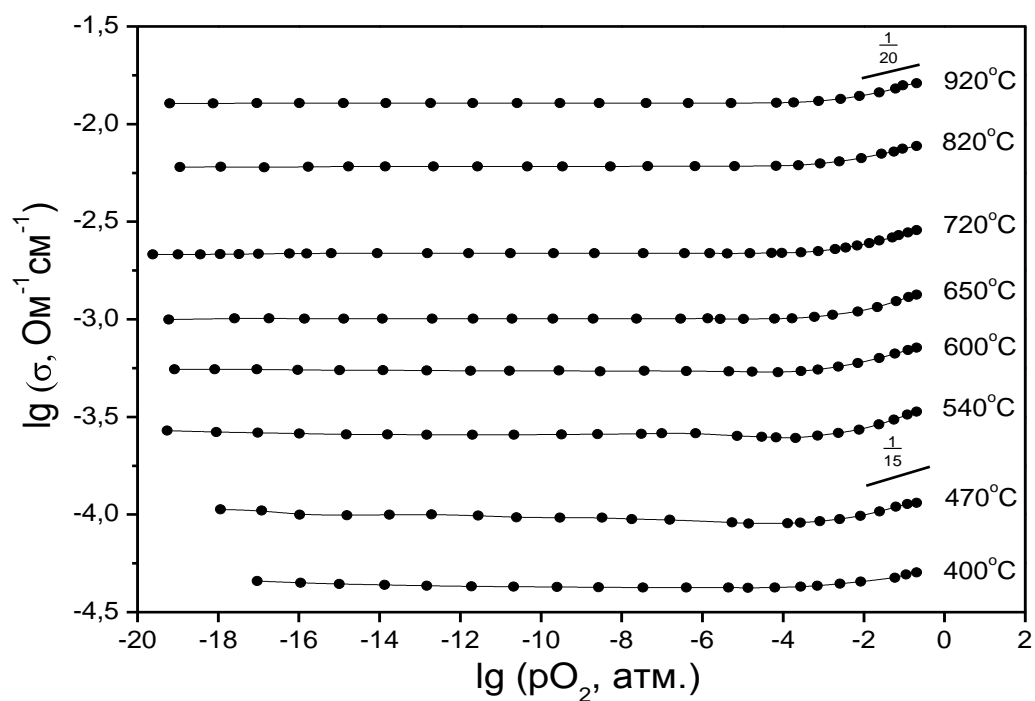


Рисунок 2.4 – Зависимости общей проводимости $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ от $p\text{O}_2$ в сухой атмосфере

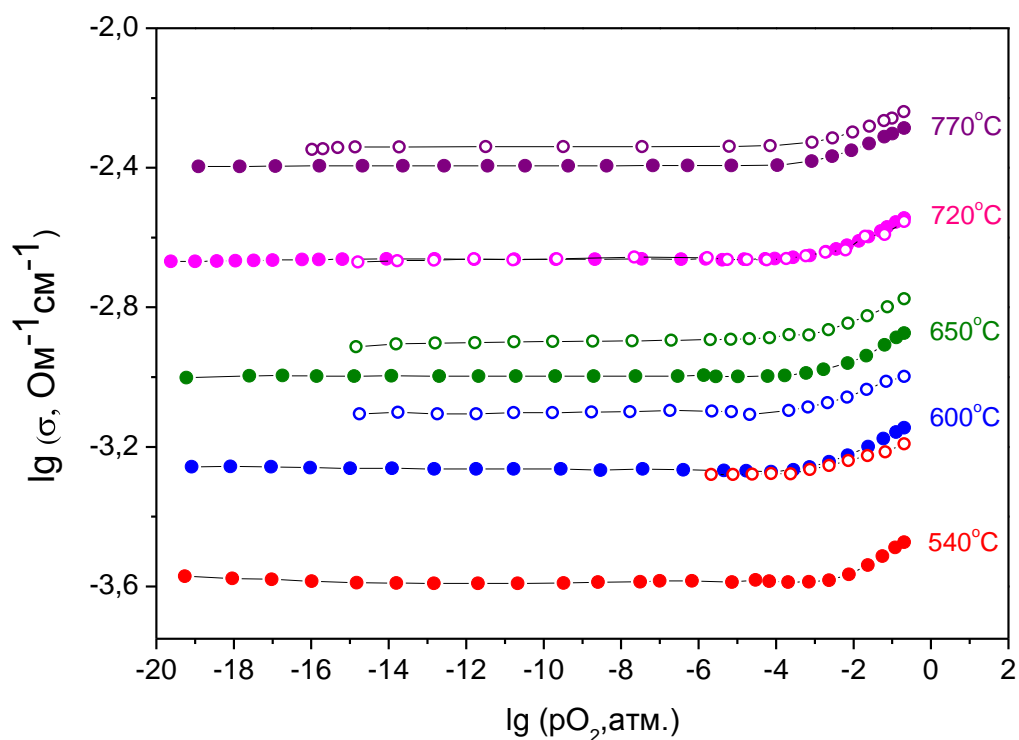


Рисунок 2.5 – Зависимости общей проводимости $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ от $p\text{O}_2$ в атмосферах различной влажности – сухой (закрытые значки) и влажной (открытые значки)

Таким образом, в интервале высоких парциальных давлений кислорода общая проводимость ($\sigma^{\text{общ}}$) образцов складывается из ионной ($\sigma_{\text{ион}}$) и электронной ($\sigma_{\text{эл}}$), и может быть описана следующим образом [3]:

$$\sigma^{\text{общ}} = \sigma_{\text{ион}} + A(p\text{O}_2)^{1/4} \quad (2.3)$$

Аналитическая обработка экспериментальных данных в соответствии с уравнением 2.3 позволила провести дифференциацию проводимости, определить значения $\sigma_{\text{ион}}$ и $\sigma_{\text{эл}}$, а также рассчитать ионные числа переноса по формуле:

$$t_{\text{ион}} = \sigma_{\text{ион}} / \sigma^{\text{общ}} \quad (2.4)$$

На рисунке 2.6 приведены температурные зависимости расчетных значений ионных чисел переноса для $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ в сухой атмосфере. Поскольку данный состав при комнатной температуре характеризуется структурой с частично упорядоченным расположением кислородных вакансий, то значения ионных чисел переноса возрастают с ростом температуры (соответственно, электролитическая область расширяется) за счет увеличения ионной проводимости при разупорядочении дефектов.

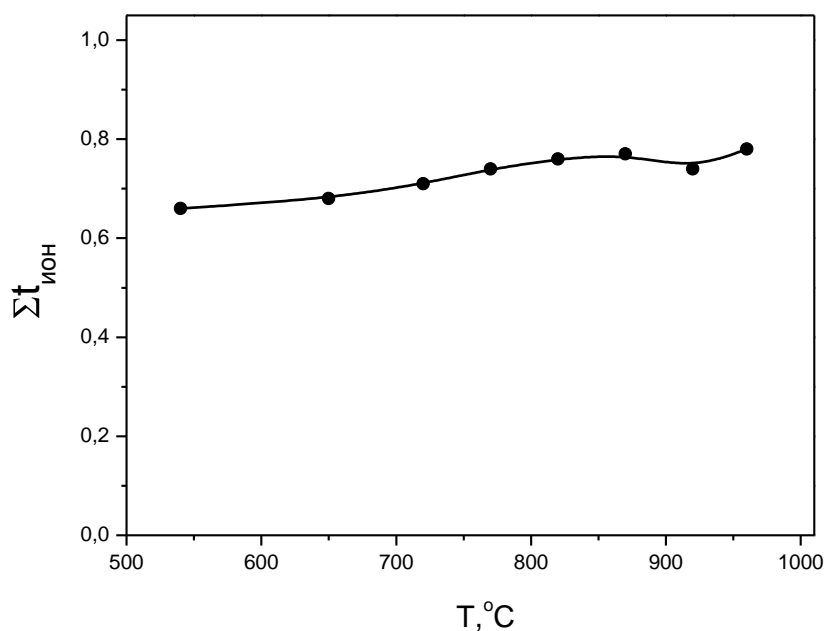


Рисунок 2.6 – Температурные зависимости ионных чисел переноса $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ в сухой атмосфере при $p\text{O}_2 = 0.21$ атм

Приняв допущение, что значения кислородно-ионной проводимости в атмосферах с различной влажностью совпадают, можно провести оценочный расчет протонной проводимости (σ_{H^+}) по формуле:

$$\sigma_{H^+} = (\sigma_{\text{ион}})^{\text{вл}} - (\sigma_{\text{ион}})^{\text{сух}}, \quad (2.5)$$

где $(\sigma_{\text{ион}})^{\text{вл}} = \sigma_{O^{2-}} + \sigma_{H^+}$ – значение ионной проводимости во влажной атмосфере, $(\sigma_{\text{ион}})^{\text{сух}} = \sigma_{O^{2-}}$ – значение ионной проводимости в сухой атмосфере, рассчитанные из зависимостей $\lg \sigma_{\text{общ}} - \lg pO_2$.

На рисунке 2.7 приведено изменение величины протонной проводимости от концентрации W в твердом растворе $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$. Как видно, максимальным значением электропроводности характеризуется состав $Ba_2In_{1.8}W_{0.2}O_{5.3}$.

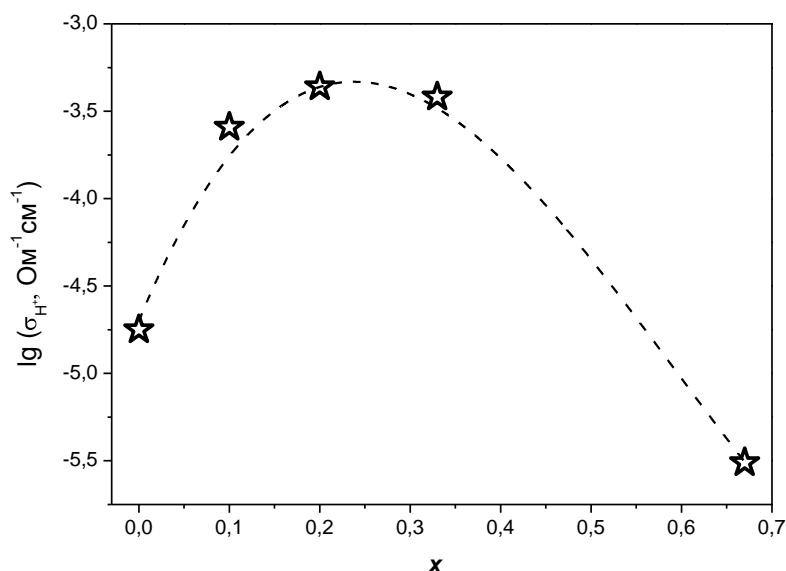


Рисунок 2.7 – Концентрационная зависимость протонной проводимости твердых растворов $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$ при температуре 540°C

Таким образом, осуществлен синтез выбранного состава $Ba_2In_{1.8}W_{0.2}O_{5.3}$. Рентгенографически установлено, что образец является однофазным и характеризуется тетрагональной симметрией. Комплексная аттестация $Ba_2In_{1.8}W_{0.2}O_{5.3}$ по транспортным свойствам показала, что состав является смешанным кислородно-дырочным проводником в сухой атмосфере и протонным во влажной. При этом значения электропроводности для исследуемого состава являются максимальными в сравнении со значениями для остальных составов из области гомогенности $Ba_2In_{2-x}W_xO_{5+3x/2}$.

Глава 3. Испытание полученных соединений в качестве материала для газового сенсора

3.1 Термический анализ

Для изучения процесса гидратации и определения количества воды, входящей в структуру, использовали методы термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии.

Термический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (NETZSCH), позволяющем одновременно выполнять ТГ и ДСК измерения, в интервале температур 40-1200°C и скоростью нагрева 10°/мин. Перед измерениями вещества подвергались термической обработке во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм) путем медленного охлаждения от 1000°C до 200°C со скоростью 1°/мин с целью получения гидратированных образцов. Влажную атмосферу получали барботированием воздуха при комнатной температуре последовательно через дистиллированную воду, и насыщенный раствор бромида калия KBr ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм). Влажность газов контролировали измерителем влажности газов ИВГ-1 МК-С.

На рисунке 3.1 представлены результаты термического анализа для состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$. Видно, что основная потеря массы наблюдается в температурном интервале 300-500°C и, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, обусловлена именно выходом H_2O . На кривой ДСК процесс дегидратации сопровождается эндотермическим эффектом.

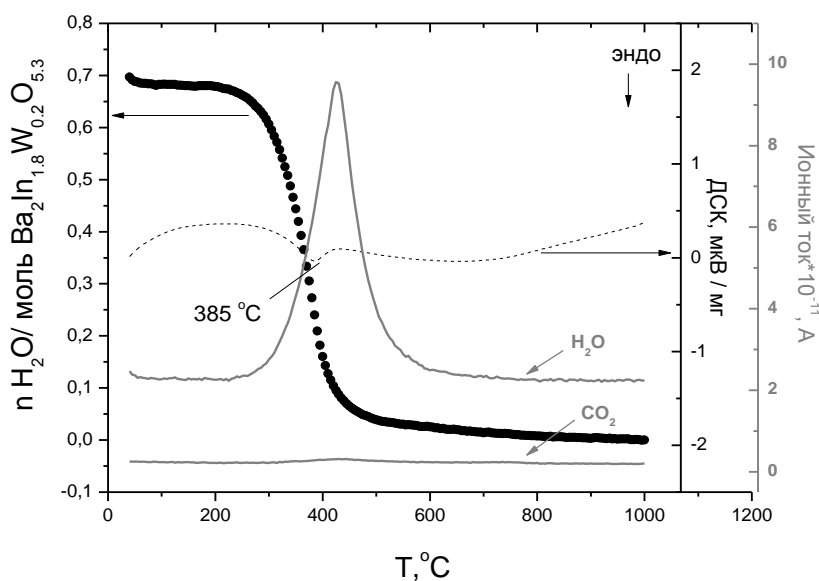


Рисунок 3.1 – Данные ТГ, ДСК и масс-спектрометрии для образца $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ (результаты ТГ приведены в пересчете на число молей воды на формульную единицу состава)

3.2 Тестовые испытания керамики на основе $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора

В рамках настоящей работы были проведены тестовые испытания керамики на базе $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора резистивного типа. Выбранный состав с $x=0.2$ характеризуется высоким значением электропроводности в исследуемом ряду твердых растворов и способностью к диссоциативному внедрению воды, количество которой соответствует теоретическому пределу гидратации.

Измерения проводили при температуре 300 – 600°C в интервале $p_{\text{H}_2\text{O}}=3.2\cdot 10^{-5}$ – $2.5\cdot 10^{-2}$ атм. Способы задания крайних значений с $p_{\text{H}_2\text{O}}=2\cdot 10^{-2}$ атм. (сухая атмосфера) и $p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5\cdot 10^{-5}$ атм. (влажная атмосфера) описаны в пункте 2.2. Необходимые промежуточные значения парциального давления паров воды задавали непрерывным барботированием воздуха через насыщенные растворы солей (таблица 3.1). Значения $p_{\text{H}_2\text{O}}$ фиксировали с помощью термогигрометра ИВГ -1 МК-С.

Таблица 3.1 – Значения парциального давления паров воды над насыщенными растворами солей при 25°C

Используемый реагент	Задаваемое $p_{\text{H}_2\text{O}}$, атм
LiCl	$3.45\cdot 10^{-3}$
CaCl_2	$7.40\cdot 10^{-3}$
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$1.26\cdot 10^{-2}$
NaCl	$1.73\cdot 10^{-2}$
KBr	$1.92\cdot 10^{-2}$

На рисунке 3.2 представлены изотермы проводимости, с ростом парциального давления паров воды наблюдается повышение общей проводимости образца. Во всем исследуемом интервале температур зависимости носят линейный характер, угол наклона изменяется от 1/5 до 2/3. В работе [4] указывается, что угол наклона 1/3 соответствует заполнению нейтральных (структурных) вакансий кислорода, в то время как 1/2 – заполнению заряженных вакансий $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. Принимая во внимание структурные особенности образца $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$, логично предположить, что процесс гидратации идет по модели заполнения структурных вакансий кислорода.

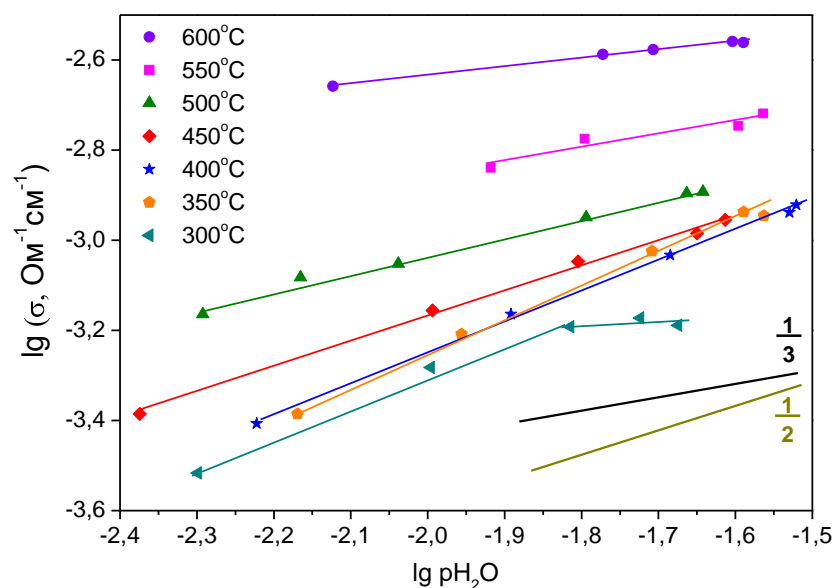


Рисунок 3.2 – Изотермы проводимости для фазы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$, полученные при ступенчатом повышении парциального давления паров воды

Были получены релаксационные кривые при стадийной смене парциального давления паров воды над образцом (рисунок 3.3). Видно, что система достаточно быстро реагирует на смену влажности. После установления требуемого $p\text{H}_2\text{O}$ время отклика не превышает 5 минут. Наблюдалась хорошая обратимость значений электропроводности при смене парциального давления паров воды с большего на меньшее и наоборот (рисунок 3.4). Кроме того, были проведены циклические (до 5 раз) испытания керамики, которые выявили воспроизводимость экспериментальных данных.

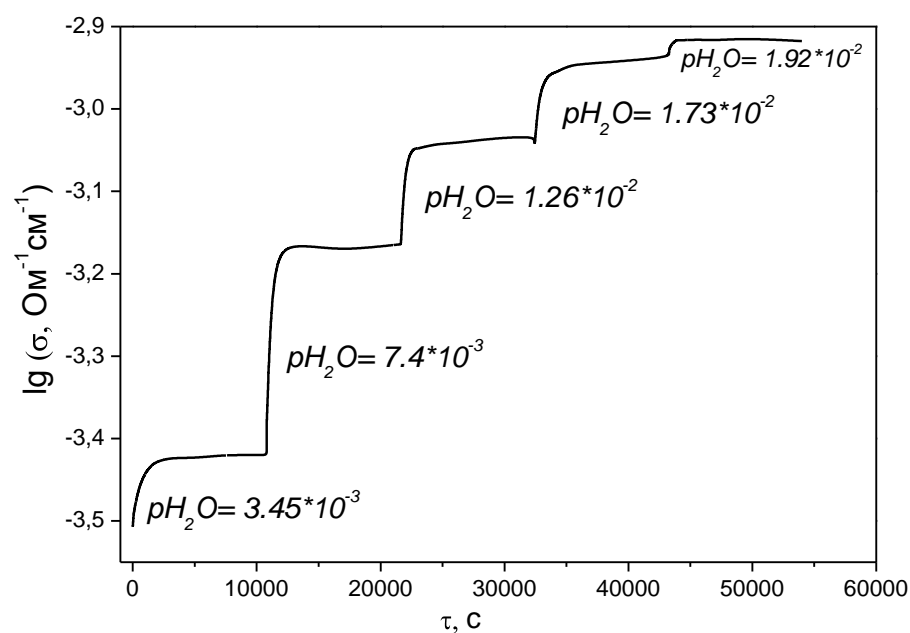


Рисунок 3.3 – Релаксационные профили $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ при стадийной смене парциальных давлений воды $T = 400^\circ\text{C}$

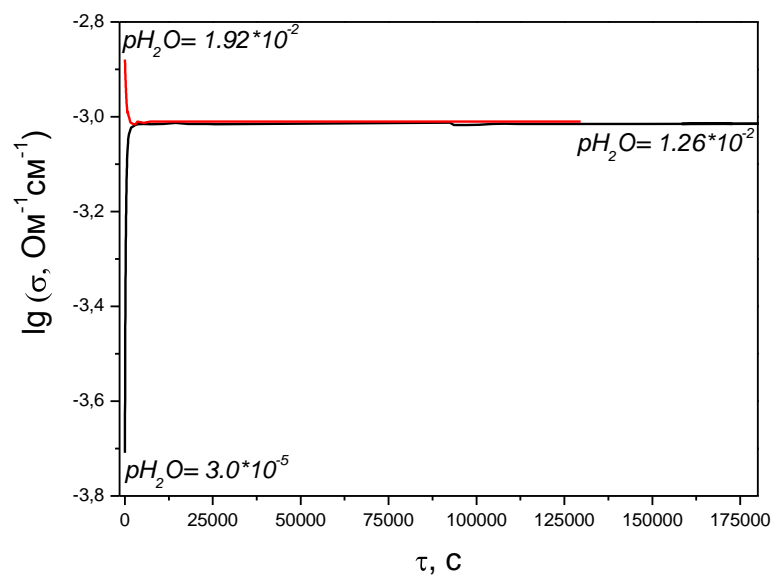


Рисунок 3.4 – Релаксационные профили $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ при смене парциальных давлений воды с большего на меньшее (красная линия) и с меньшего на большее (черная) ($T = 400^\circ\text{C}$)

Полученные результаты показывают, что керамика на основе состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ может быть использована в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора резистивного типа.

Глава 4. Публикация результатов ПНИР в высокорейтинговом российском журнале

4.1 Общие сведения

Наиболее значимые результаты данной научно-исследовательской работы были опубликованы в журналах ВАК «Журнал физической химии» и Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология». Также результаты были представлены XV международном междисциплинарном симпозиуме "Порядок, беспорядок и свойства оксидов", по результатам которых опубликованы сборники трудов.

4.2 Оттиски опубликованных статей

4.2.1 Экспертное заключение и оттиск статьи, опубликованной в журнале ВАК «Журнал физической химии»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке ФГАОУ ВПО
«УрФУ имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина»
А.А. Попов
(подпись)
20 г.

Экспертное заключение о возможности опубликования

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) Черепанов Владимир Александрович, профессор, д.х.н., декан химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», рассмотрев статью Н.А. Тарасовой, Я.В.Филинковой, И.Е. Анимцы «Процессы гидратации и формы кислородно-водородных группировок в оксифторидах $Ba_{1-x}Sr_xIn_2O_{7-x}$ »; 7 листов

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов не следует
(следует ли)

получить разрешение Министерства образования и науки Российской Федерации или других министерств или ведомств

Заключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал может быть опубликован в открытой печати

(может быть опубликован в открытой печати или выведен за границу для опубликования или проведения

совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Декан химического факультета,
профессор, д.х.н.

В.А. Черепанов

Главный специалист ОНТИ УНИ

Н.П. Невраева

Начальник Первого отдела

А.Ю. Гранин

ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ФОРМЫ КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНЫХ
ГРУППИРОВОК В ОКСИФТОРИДАХ $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$

© 2012 г. Н. А. Тарасова, Я. В. Филинкова, И. Е. Аннича

Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

E-mail: Natalia.Tarasova@yefu.ru

Поступила в редакцию 27.06.2011 г.

Проведен синтез фторзамещенных составов на основе браунмиллерита $Ba_2In_2O_5$, рентгенографически определена ширина области гомогенности твердого раствора $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ ($x \leq 0.3$). Установлено, что исследуемые фазы характеризуются способностью к поглощению воды из газовой фазы, в результате чего происходит переход из орторомбической структуры в тетрагональную. Показано, что с увеличением содержания фтора в твердом растворе степень гидратации уменьшается. Установлено, что основной формой кислородно-водородных группировок, как и для $Ba_2In_2O_5$, являются энергетически неэквивалентные гидроксогруппы.

Ключевые слова: браунмиллерит, анионное гетеровалентное легирование, термогравиметрия, ИК-спектроскопия.

В течение последних десятилетий ведутся активные исследования сложноокисных соединений со структурной разупорядоченностью кислородной подрешетки. Формирование протонных носителей и, как следствие, появление протонной проводимости, обусловлено наличием вакансий кислорода. Процесс обратимого диссоциативного поглощения воды из газовой фазы обычно описывают следующим квазихимическим уравнением:

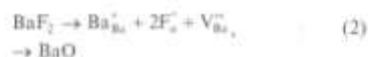


где V_o^{\bullet} – структурная вакансия кислорода, O_o^{\bullet} – кислород в регулярной позиции, OH_o^{\bullet} – кислород на месте структурной вакансии (формально считается междоузлием), OH_o^{\bullet} – гидроксогруппа в позиции кислорода. При полном заполнении вакансий кислорода достигается максимальный предел гидратации фаз.

К структурно некомплектным по кислородной подрешетке фазам относят сложные оксиды со структурой браунмиллерита $A_2B_2O_5[V_o^{\bullet}]_1$. Наиболее изучен и описан в литературе индат бария $Ba_2In_2O_5$. Как было установлено [1–6], состояние кислородной подрешетки (ее динамика, степень разупорядочения) определяет уровень протонной проводимости, что стимулирует исследования по модифицированию исходной оксидной матрицы при замещении на атомы иного радиуса или валентности [7–12]. Однако метод анионного легирования, например, введение F^- -ионов в подрешетку кислорода, для индата бария не описан. Соответственно не ясны формы нахождения про-

тонов в таких структурах, кроме того, можно предполагать, что такое замещение способно повлиять на процессы гидратации в целом.

В данной работе осуществлено парциальное замещение O^{2-} на F^- в $Ba_2In_2O_5$ по следующему механизму:



где Ba_{Ba}^{\bullet} – кристаллографическая позиция бария, F_o^{\bullet} – фтор на месте кислорода, V_{Ba}^{\bullet} – вакансии бария. При таком замещении количество вакансий кислорода не изменяется, но образуются вакансии в катионной подрешетке Ba в соответствии с формулой $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$.

Цель настоящей работы – синтез твердого раствора $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$, изучение его структурных особенностей, а также процессов гидратации и определение форм кислородно-водородных группировок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ получали методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных $BaCO_3$, In_2O_3 , BaF_2 квалификации «ос.ч.». Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800–1300°C) и многократных перетираниях, общее время синтеза составило 144 ч. Рентгеновский анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в CuK_{α} -излучении в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 80° .

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки для твердых растворов $Ba_{2-x}In_2O_{5-x}F_x$, полученных в сухой атмосфере

x	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
0	16.740	6.094	5.959	607.90
0.05	16.730	6.088	5.945	605.60
0.1	16.741	6.074	5.952	605.23
0.2	16.735	6.075	5.966	606.53
0.3	16.776	6.070	5.951	605.99

Таблица 2. Фазовый состав $Ba_{2-x}In_2O_{5-x}F_x$

x	Фазовый состав
0.4, 0.5, 0.6	$BaIn_2O_4$, $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$, $Ba_3In_2O_5F_2$
0.7, 0.8, 0.9	$BaIn_2O_4$, $Ba_3In_2O_5F_2$, BaF_2
1.0	$BaIn_2O_4$, BaF_2

Таблица 3. Параметры и объем элементарной ячейки для гидратированных форм твердых растворов $Ba_{2-x}In_2O_{5-x}F_x \cdot nH_2O$

x	$a, b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
0	4.177	8.977	156.62
0.05	4.180	8.975	156.81
0.1	4.191	8.975	157.64
0.2	4.162	8.972	155.41
0.3	4.179	8.986	156.93

Термический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (NETZSCH) в интервале температур 40–1200°C, скорость нагрева 10 К/мин. Перед измерениями вещества подвергали термической обработке во влажной атмосфере ($p_{H_2O} = 1.92 \times 10^{-2}$ атм) путем медленного охлаждения от 1000 до 200°C со скоростью 1 К/мин с целью получения гидратированных образцов. Влажную атмосферу получали барботированием воздуха при комнатной температуре последовательно через дистиллированную воду, и насыщенный раствор бромида калия KBr ($p_{H_2O} = 1.92 \times 10^{-2}$ атм). Влажность газов контролировали измерителем влажности газов ИВГ-1 МК-С.

Для идентификации кислородно-водородных группировок использовали метод ИК-спектроскопии. Исследования проводили на ИК-фурье

спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот 400–4000 см^{-1} , в данной работе использовали метод диффузного отражения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурные особенности. Синтезированные образцы исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Было установлено, что образцы $Ba_{2-x}In_2O_{5-x}F_x$ однофазны в интервале $x \leq 0.3$ и характеризуются структурой браунмиллерита с объемно-центрированной орторомбической ячейкой (пространственная группа $Ibm2$). В табл. 1 представлены рентгеновские характеристики для составов из области гомогенности. Исходя из полученных данных, можно предположить, что внедрение фтора в анионную подрешетку существенным образом не влияет на параметры кристаллической решетки. Образцы с $0.4 \leq x \leq 1.0$ не были получены однофазными, их фазовый состав показан в табл. 2.

Для составов с $x \leq 0.3$ также был проведен рентгенографический анализ гидратированных образцов. При внедрении воды происходил переход из орторомбической структуры в тетрагональную, изоструктурную $Ba_2In_2O_4(OH)_2$. Эволюция рентгенограмм для состава с $x = 0.1$ представлена на рис. 1. Рентгеновские данные гидратированных образцов приведены в табл. 3. Таким образом, введение малых концентраций фтора в анионную подрешетку $Ba_2In_2O_5$ позволяет получать фторзамещенные соединения, изоструктурные индату бария в сухой атмосфере и его гидратированной форме во влажной.

Термические исследования. Для составов из области гомогенности твердого раствора $Ba_{2-x}In_2O_{5-x}F_x$ были проведены термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования предварительно гидратированных образцов. Все образцы претерпевали уменьшение массы при $\sim 350^\circ\text{C}$, что сопровождалось широким эндотермическим ДСК-сигналом (рис. 2). Кроме того, на кривой ДСК присутствует высокотемпературный эндотермический эффект (920°C), описывающий переход из орторомбической модификации в тетрагональную [13], который известен для $Ba_2In_2O_5$ как переход "порядок–беспорядок". Основываясь на данных масс-спектрометрических исследований, можно утверждать, что эффекты потери массы обусловлены процессом удаления воды. Других летучих компонентов (CO_2 , O_2 , HF) не было обнаружено. Изменения массы пересчитывали в молях воды на формульную единицу сложного оксида, что соответствует степени гидратации данной фазы. Как видно из рис. 2, для индату бария $Ba_2In_2O_5$ предел гидратации достигается почти полностью, но для допированных образцов полного заполнения кислородных вакан-

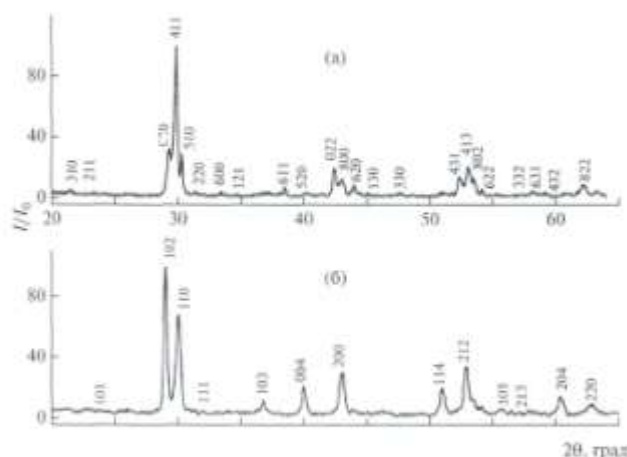


Рис. 1. Рентгенограммы образца состава $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.8}\text{F}_{0.1}$, полученного в сухом воздухе (а) и гидратированного при $p(\text{H}_2\text{O}) = 3.2 \times 10^{-3}$ атм (б).

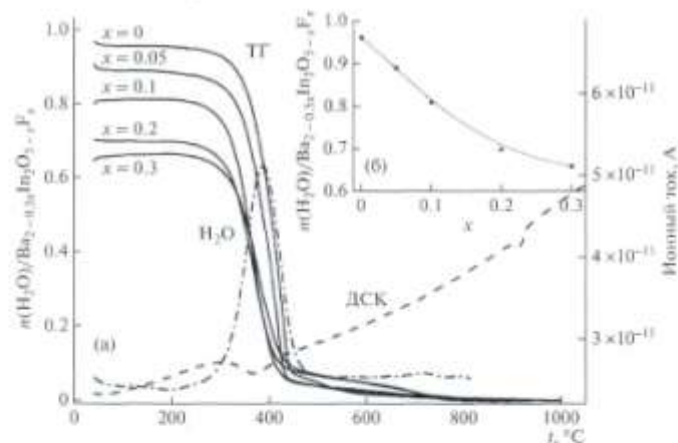


Рис. 2. Данные ТГ, ДСК и масс-спектрометрического исследования (а) и концентрационная зависимость степени гидратации образцов для составов из области гомогенности $\text{Ba}_{2-x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (б).

сий не происходит, причем при увеличении содержания фтора степень гидратации уменьшается.

ИК-спектроскопия. Для установления форм кислородно-водородных группировок, образующихся в структуре исследуемых фаз, был использован метод ИК-спектроскопии. Спектры гидратированных образцов представлены на рис. 3. Для

всех изученных фаз в спектрах регистрировалась широкая полоса в области $2800\text{--}3550\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связи О—Н. Однако в данной области невозможно однозначно разделить полосы, относящиеся к колебаниям различных типов кислородно-водородных группировок. В связи с этим интерес представляет исследо-

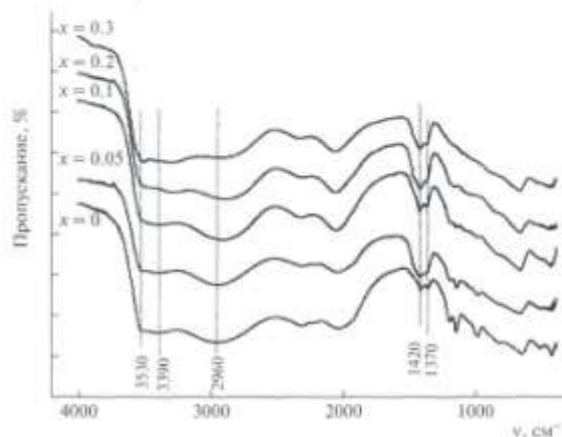


Рис. 3. ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{2-x/2}\text{In}_2\text{O}_{3-x}\text{F}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

вание деформационных колебаний. Известно [14, 15], что частота деформационных колебаний изолированной молекулы воды лежит в интервале $1600\text{--}1680\text{ см}^{-1}$, ион гидроксония H_3O^+ поглощает в области $1680\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, а гидроксогруппа (т.е. $\delta(\text{M}\text{--}\text{OH}\text{--}\text{M})$) — ниже 1500 см^{-1} . Область частот $\sim 2000\text{ см}^{-1}$ относится к смешанным деформационно-валентным колебаниям —OH -связей кислородно-водородных группировок и обычно не используется для идентификации. Отсутствие полос в области деформационных колебаний ~ 1600 и $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ доказывает, что в структуре сложных оксидов нет молекул воды и ионов гидроксония. В области деформационных колебаний присутствуют две близкорасположенные полосы поглощения с частотами 1370 и 1420 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям $\text{M}\text{--}\text{OH}$ -групп.

В области валентных колебаний связей $\text{O}\text{--}\text{H}$ полоса ($2800\text{--}3550\text{ см}^{-1}$) довольно размыта и может быть разложена на несколько компонент. Такая неоднородность может быть обусловлена наличием OH^- -групп с различным кристаллографическим положением и соответственно с разной степенью их участия в водородных связях. Результатом процесса образования водородных связей для области валентных колебаний является смещение характеристических частот в сторону более низких значений. Можно видеть, что в ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям относительно изоли-

рованных OH^- -групп (3530 см^{-1}) и OH^- -групп, вовлеченных в сильные водородные связи (3390 и 2960 см^{-1}).

С увеличением концентрации фтора происходило перераспределение интенсивности этих сигналов, в основном за счет уменьшения низкочастотной компоненты, т.е. OH^- -групп, вовлеченных в водородные связи. Данный факт закономерен, поскольку с увеличением концентрации фтора уменьшалась степень гидратации.

Таким образом, в ходе исследований было установлено, что частичное замещение кислорода на фтор в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ приводит к образованию твердого раствора $\text{Ba}_{2-x/2}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ ($x \leq 0.3$), способного к диссоциативному внедрению воды из газовой фазы. Результатом этого процесса становится переход кристаллической структуры из орторомбической в тетрагональную. При этом с увеличением содержания фтора в твердом растворе степень гидратации уменьшается, а основной формой существования протонных дефектов, как и для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, являются энергетически неэквивалентные гидроксогруппы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 10-03-01149а), конкурса на проведение научных исследований УрФУ и ФШП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang G.B., Smyth D.M. // *Solid State Ionics*. 1995. V. 82. P. 153.

2. Zhang G.B., Smyth D.M. // *Ibid.* 1995. V. 82. P. 161.
3. Schober T., Friedrich J., Krug F. // *Ibid.* 1997. V. 99. P. 9.
4. Schober T., Friedrich J. // *Ibid.* 1998. V. 113–115. P. 369.
5. Fisher W., Reck G., Schober T. // *Ibid.* 1999. V. 116. P. 211.
6. Fisher C.A.J., Islam M.S. // *Ibid.* 1999. V. 118. P. 355.
7. Shimura T., Yogo T. // *Ibid.* 2004. V. 175. P. 345.
8. Schober T. // *Ibid.* 1998. V. 109. P. 1.
9. Muruganaj P., Kreuer K.D., He T. et al. // *Ibid.* 1997. V. 98. P. 1.
10. Berastegui P., Hull S., García-García F.J. et al. // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 164. P. 119.
11. Yoshinaga M., Yamaguchi M., Furiya T. et al. // *Solid State Ionics*. 2004. V. 169. P. 9.
12. Mohn C.E., Allan N.L., Stolen S. // *Ibid.* 2006. V. 177. P. 223.
13. Speakman S.A., Richardson J.W., Mitchell B.J. et al. // *Ibid.* 2002. V. 149. P. 247.
14. Юзвин Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 205 с.
15. Каракис А.В., Крищенко Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.

4.2.2 Экспертное заключение и оттиск статьи, опубликованной в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке ФГАОУ ВПО
«УрФУ имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина»
А.А. Попов
(подпись)
2011 г.

Экспертное заключение
о возможности опубликования

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) декан химического факультета, профессор, д.х.н. Черепанов Владимир Александрович
(наименование подразделения)

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
рассмотрев статью Спесивцевой И.В. «Изменение структуры и электрических свойств кислородно-протонного проводника $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_7$ при гетеровалентном замещении $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{In}^{3+}$ »; 9 листов

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов не следует
(следует ли)

получить разрешение Министерства образования и науки Российской Федерации или
(организации, данный пункт вводится при необходимости)
других министерств или ведомств

Заключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал может быть опубликован в открытой печати
(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Декан химического факультета,
профессор, д.х.н.

(подпись)

В.А. Черепанов

Начальник Первого отдела

(подпись)

А.Ю. Гранин



ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КИСЛОРОДНО-ПРОТОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ПРИ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОМ ЗАМЕЩЕНИИ $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{In}^{3+}$

И.В. Спесивцева

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
620000 Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51
E-mail: ispesivtseva_uma@el.ru

Заключение совета рецензентов: 16.01.11 Заключение совета экспертов: 25.01.12 Принято к публикации: 30.01.12

Изучены твердые растворы $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5-3x/2}$ ($0.0 \leq x \leq 0.67$). Установлено, что при увеличении содержания вольфрама происходит разупорядочение кислородных вакансий и стабилизируется структура дефектного перовскита. Показано, что исследуемые твердые растворы способны к обратимому взаимодействию с парами воды. С увеличением параметра x степень гидратации закономерно уменьшается. Анализ температурных зависимостей электропроводности в сухой атмосфере показал, что при увеличении x происходит сглаживание и полное исчезновение скачка проводимости, сопровождающего фазовый переход для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, при этом проводимость твердых растворов с $0.1 \leq x \leq 0.33$ существенно превышает значения для чистого $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Во влажной атмосфере ниже 600 °C наблюдается значительное увеличение общей электропроводности на 1,5-2 порядка величины, что связано с появлением протонной составляющей проводимости.

Ключевые слова: браунмиллерит, перовскит, структурные вакансии кислорода, протонные дефекты, протонная проводимость.

CHANGES IN THE STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF OXYGEN-PROTON CONDUCTOR $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ BY HETEROVALENT SUBSTITUTION $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{In}^{3+}$

I.V. Spesivtseva

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yelitsin
51 Lenin ave., Yekaterinburg, 620000, Russia
E-mail: ispesivtseva_uma@el.ru

Referred: 16.01.11 Expertise: 25.01.12 Accepted: 30.01.12

The solid solutions $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5-3x/2}$ ($0.0 \leq x \leq 0.67$) were investigated. It is established that the increasing content of tungsten leads to disordering of oxygen vacancies and to stabilization of the defective perovskite structure. It is shown that the investigated solid solutions are able to reversible interaction with water vapor. The degree of hydration is regularly decreases with increasing x . Analysis of the temperature dependence of conductivity in dry atmosphere showed that conductivity jump, accompanying the phase transition of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, are smoothed and the complete disappearance with increasing x , while the conductivity of solid solutions with $0.1 \leq x \leq 0.33$ significantly exceeds the value for pure $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. In a humid atmosphere below 600 °C there is a significant increase in the total conductivity by 1.5-2 orders of magnitude, which is associated with the appearance of the proton component of the conductivity.

Keywords: brownmillerite, perovskite, structural oxygen vacancies, proton defects, protonic conductivity.

Ирина Владимировна Спесивцева

Сведения об авторе: аспирант Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Круг научных интересов: химия твердого тела, высокотемпературная протонная проводимость.
Публикации: 26.

Введение

В настоящее время ведутся активные исследования сложносоединенных твердых электролитов с высокотемпературной протонной проводимостью, поскольку они применяются в качестве основных компонентов при создании различных электрохимических устройств, таких как газовые сенсоры, твердоокисные топливные элементы, а также датчики на водород и водородосодержащие газы.

Большинство перспективных для подобных исследований соединений имеет структуру перовскита или производную от нее. Необходимым условием для появления протонной проводимости в оксидных фазах является наличие вакансий кислорода, способствующих внедрению воды и образованию протонных дефектов. К таким соединениям относится сложный оксид $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_7(\text{V}_\text{O}^\bullet)_x$, который имеет большое количество структурных вакансий кислорода (1/6 часть от общего числа анионных позиций) [1–4]. При температурах ниже 930 °C соединение характеризуется структурой браунмиллерита с чередующимися слоями кислородных октаэдров $[\text{InO}_6]$ и тетраэдров $[\text{InO}_4]$, где вакансии строго упорядочены вдоль одного из кристаллографических направлений (орторомбическая симметрия, пр. гр. $I4cm$). При 930 °C происходит разупорядочение вакансий в слоях тетраэдров и переход к структуре дефектного перовскита (тетрагональная симметрия, пр. гр. $Ictm$); при 1075 °C разупорядочение происходит по всем направлениям и симметрия становится кубической (пр. гр. $Pm3m$) [3].

Разупорядочение вакансий кислорода приводит к резкому увеличению электропроводности. В связи с этим важно стабилизировать разупорядоченное состояние до более низких температур, при которых происходит образование протонных дефектов. Одним из наиболее эффективных способов стабилизации является замещение ионов исходной оксидной матрицы на ионы иного радиуса или валентности [5–11].

В настоящей работе была исследована структура и электрические свойства твердых растворов на основе сложного оксида $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_7$, образующихся при гетероэвентном замещении позиций In^{3+} на W^{6+} .

Экспериментальная часть

Образцы состава $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{7-1/2x}$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,33; 0,67$) получали методом твердофазного синтеза из исходных веществ BaCO_3 , In_2O_3 , WO_3 (ос. ч.). Синтез осуществляли в температурном интервале 700–1300 °C при ступенчатом нагревании с шагом 100 °C и изотермическими выдержками 10 часов.

Рентгенофазовый анализ проводили при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance в CuK_α -излучении (напряжение на трубке 40 кВ; ток 40 мА) в интервале углов $2\theta = 15^\circ\text{--}65^\circ$ с шагом 0,05° и экспозицией в точке 1 секунда.

Для измерений электрических свойств порошок исследуемых веществ компактировали на ручном прессе при давлении = 6 МПа в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм. Спекание таблеток проводили при 1350 °C в течение 10 часов. На торцевые поверхности спеченных таблеток наносили платиновую пасту и производили предварительное вжигание Pt-электродов при температуре 950 °C в течение 1 часа.

Измерение электропроводности выполняли методом электрохимического импеданса в интервале частот 1 Гц – 1 МГц при температурах 300–1000 °C с использованием измерителя параметров импеданса ИПИ (прибор разработан в Институте проблем управления РАН, Москва). Обработку полученных данных и расчет сопротивлений образцов проводили программой EQUIVCRT.

В ходе эксперимента по измерению электропроводности контролировали влажность атмосферы. Необходимое парциальное давление паров воды задавали следующим образом: (1) циркуляцией воздуха, пропущенного через гранулированный хлорид кальция CaCl_2 , реактив АСКАРИТ, содержащий твердую щелочь (осуществляется очистка от CO_2 для предотвращения карбонизации керамики) и порошок оксида фосфора P_2O_5 ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \cdot 10^{-3}$ атм) – сухая атмосфера; (2) циркуляцией воздуха, последовательно пропущенного через 30% раствор NaOH и насыщенный раствор KBr ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) – влажная атмосфера. Контроль осуществляли датчиком влажности HHP-3610 фирмы Honeywell.

Термогравиметрические (ТГ) измерения и измерения методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) выполняли на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx в режиме нагрева со скоростью 10°/мин при температурах 40–1000 °C в атмосфере Ar. Выделяющиеся газообразные продукты исследовали на массе-спектрометрическом анализаторе NETZSCH QMS 403C Aedolus. Для данных измерений образцы были предварительно обработаны во влажной атмосфере.

Результаты и обсуждение

Структурные особенности

Рентгенограммы образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{7-1/2x}$ ($0,0 \leq x \leq 0,67$) приведены на рис. 1. Полученные данные показывают, что все образцы однофазны, с ростом содержания допанта возрастает симметрия структуры. Состав с $x = 0,1$, как и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_7$, имеет структуру браунмиллерита с орторомбической симметрией, при $x = 0,2$ происходит стабилизация тетрагональной структуры, которая соответствует разупорядоченной высокотемпературной модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [3], составы с $x = 0,33$ и $x = 0,67$ характеризуются кубической структурой перовскита.



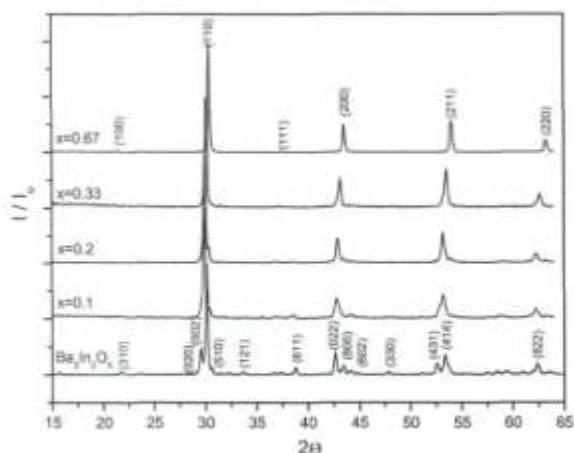


Fig. 1. XRD patterns for samples $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{13-3x/2}$

Рост симметрии структуры объясняется тем, что гетеровалентное замещение In^{3+} на W^{6+} приводит к уменьшению количества вакансий кислорода вследствие зарядовой компенсации, что обуславливает их разупорядоченное расположение. С другой стороны, введение допанта меньшего радиуса (к.ч. $\delta: r(\text{In}^{3+}) = 0,8 \text{ \AA}$, $r(\text{W}^{6+}) = 0,6 \text{ \AA}$, [12]) способствует тому, что кубическая структура становится геометрически предпочтительной, о чем свидетельствует приближение фактора толерантности (фактор Гольдшмидта) к 1 (таблица).

Фактор толерантності розраховували за формулою:

$$t = \frac{(R_0 + R_s)}{\sqrt{2}(R_s + R_0)}, \quad (1)$$

где t – фактор толерантности; R_O , R_A и R_B – значения ионных радиусов в структуре типа ABO_3 .

Симметрия структуры и значение фактора толерантности t для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и твердых растворов $\text{Ba}_2(\text{In}_{2-x}\text{W}_x)\text{O}_{5-3x/2}$
Symmetry of structure and the value of tolerance factor t for $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and solid solutions $\text{Ba}_2(\text{In}_{2-x}\text{W}_x)\text{O}_{5-3x/2}$

Формула соединения	Симметрия структуры	t
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_3$	орторомбическая	0,974
$\text{Ba}_2\text{In}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{3,15}$	орторомбическая	0,978
$\text{Ba}_2\text{In}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{3,5}$	тетрагональная	0,983
$\text{Ba}_2\text{In}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{3,7,5}$	кубическая	0,989
$\text{Ba}_2\text{In}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$	кубическая	1,005

Термические свойства и процессы гидратации

Для исследования возможности внедрения воды в структуру твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{W}_6\text{O}_{19}$ образцы, предварительно обработанные во влажной атмосфере, были изучены методом синхронного термического анализа совместно с масс-спектрометрией.

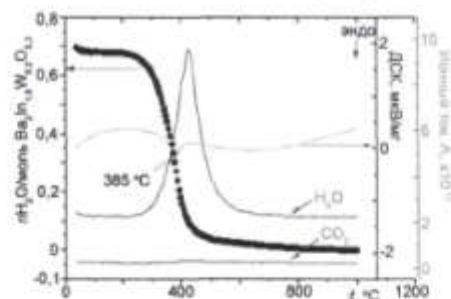


Fig. 2. Thermogravimetry and mass-spectrometry data for previously hydrated samples $Ba_2In_{1-x}W_{1-x}O_{7.5}$.

На рис. 2 представлены результаты, полученные для $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_0.2\text{O}_{8.3}$ (ТГ-кривая представлена в пересчете на число молей воды на формульную единицу состава). Видно, что основная потеря массы наблюдается в температурном интервале 300–500 °С и, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, обусловлена именно выходом H_2O , на кривой ДСК данный процесс сопровождается эндотермическим эффектом.

На рис. 3 представлены термограммы исследуемых твердых растворов в сравнении с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_9$, а также зависимость количества внедряющейся воды от состава. Видно, что степень гидратации закономерно снижается с ростом x , поскольку введение W^{6+} на место In^{3+} сопровождается уменьшением количества вакансий кислорода. Экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретически рассчитанными исходя из предположения полного заполнения вакансий в соответствии со следующим квазихимическим уравнением:

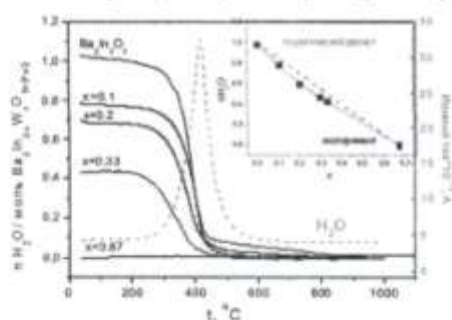


Рис. 3. ТГ-кривые твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-3x/2}$ и зависимость степени гидратации от состава (вставка)
Fig. 3. Thermogravimetry curves of solid solutions $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-3x/2}$ and dependence of the hydration degree (inset)

Электрические свойства

На рис. 4 представлены температурные зависимости общей электропроводности образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-3x/2}$ в сухой и влажной атмосферах в сравнении с данными для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_9$.

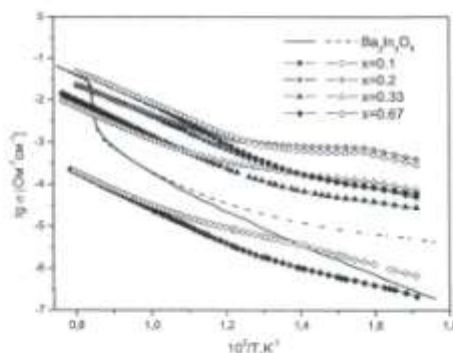


Рис. 4. Температурные зависимости общей электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-3x/2}$ в сухой (закрытые значки) и влажной (открытые значки) атмосферах
Fig. 4. Temperature dependences of the total conductivity of solid solutions $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-3x/2}$ in dry (closed icons) and wet (open icons) atmospheres

Видно, что в сухой атмосфере для твердых растворов с малым содержанием вольфрама $x = 0,1-0,33$ при температуре ниже 900°C наблюдается заметное увеличение проводимости в сравнении с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_9$. Резкое изменение проводимости, обусловленное структурным переходом брауниллерит – дефектный перовскит, для $x = 0,1$ сглаживается и смещается в низкотемпературную область, для остальных составов исчезает совсем.

Влияние влажности атмосферы начинает сказываться при температурах ниже 700°C и проявляется в существенном увеличении общей электропроводности (на $\sim 1,5-2$ порядка величины).

Принимая во внимание результаты термогравиметрических измерений, показывающие возможность внедрения воды в исследуемые образцы, можно утверждать, что наблюдаемое увеличение электропроводности образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-3x/2}$ обусловлено появлением существенного вклада протонного переноса.

Для всех твердых растворов наблюдается снижение кажущейся энергии активации проводимости от $\sim 0,8$ эВ в сухой атмосфере (высокотемпературный участок), до $\sim 0,3$ эВ во влажной атмосфере (температуры ниже 350°C), что позволяет предполагать преимущественно прыжковый механизм переноса протонов (механизм Гротхуса).

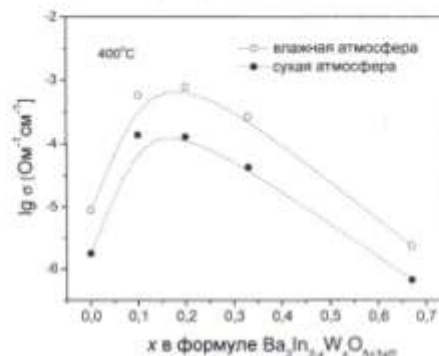


Рис. 5. Концентрационные зависимости электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-3x/2}$
Fig. 5. Concentration dependences of the conductivity of solid solution $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-3x/2}$

Зависимость проводимости образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{9-3x/2}$ от количества допанта как в сухой, так и во влажной атмосфере изменяется нелинейно (рис. 5), что можно объяснить влиянием двух противоположно направленных факторов:

1. С одной стороны, при увеличении содержания вольфрама происходит повышение симметрии структуры твердых растворов, и вакансии распределяются статистически, вследствие чего увеличивает-

ся подвижность атомов кислорода. Этот фактор обуславливает значительный рост электропроводности в интервале значений $0,0 < x < 0,1$.

2. С другой стороны, введение вольфрама (+6) на место индия (+3) вызывает необходимость компенсации избыточного заряда вольфрама дополнительными атомами кислорода, что приводит к сокращению количества вакансий и как следствие – уменьшению подвижности атомов кислорода. Этот фактор оказывает решающее действие при больших количествах допанта $x > 0,2$: электропроводность падает.

Наибольшая величина проводимости достигается для составов с $x = 0,1-0,2$.

Заключение

Изучены свойства твердых растворов $Ba_2In_{2-x}W_xO_{7-3x/2}$ ($0,0 \leq x \leq 0,67$). Установлено, что с увеличением содержания допанта в широком температурном интервале происходит стабилизация структуры с разупорядоченным расположением вакансий кислорода. При взаимодействии с водосодержащей атмосферой все исследуемые образцы внедряют в свою структуру воду, при этом с ростом x и уменьшением концентрации вакансий кислорода снижается степень гидратации. Электрические измерения показали, что твердые растворы в интервале составов $0,1 \leq x \leq 0,33$ имеют более высокие значения проводимости, чем $Ba_2In_2O_7$. Во влажной атмосфере ниже 600°C наблюдается увеличение общей электропроводности, что связано с появлением протонной составляющей проводимости.

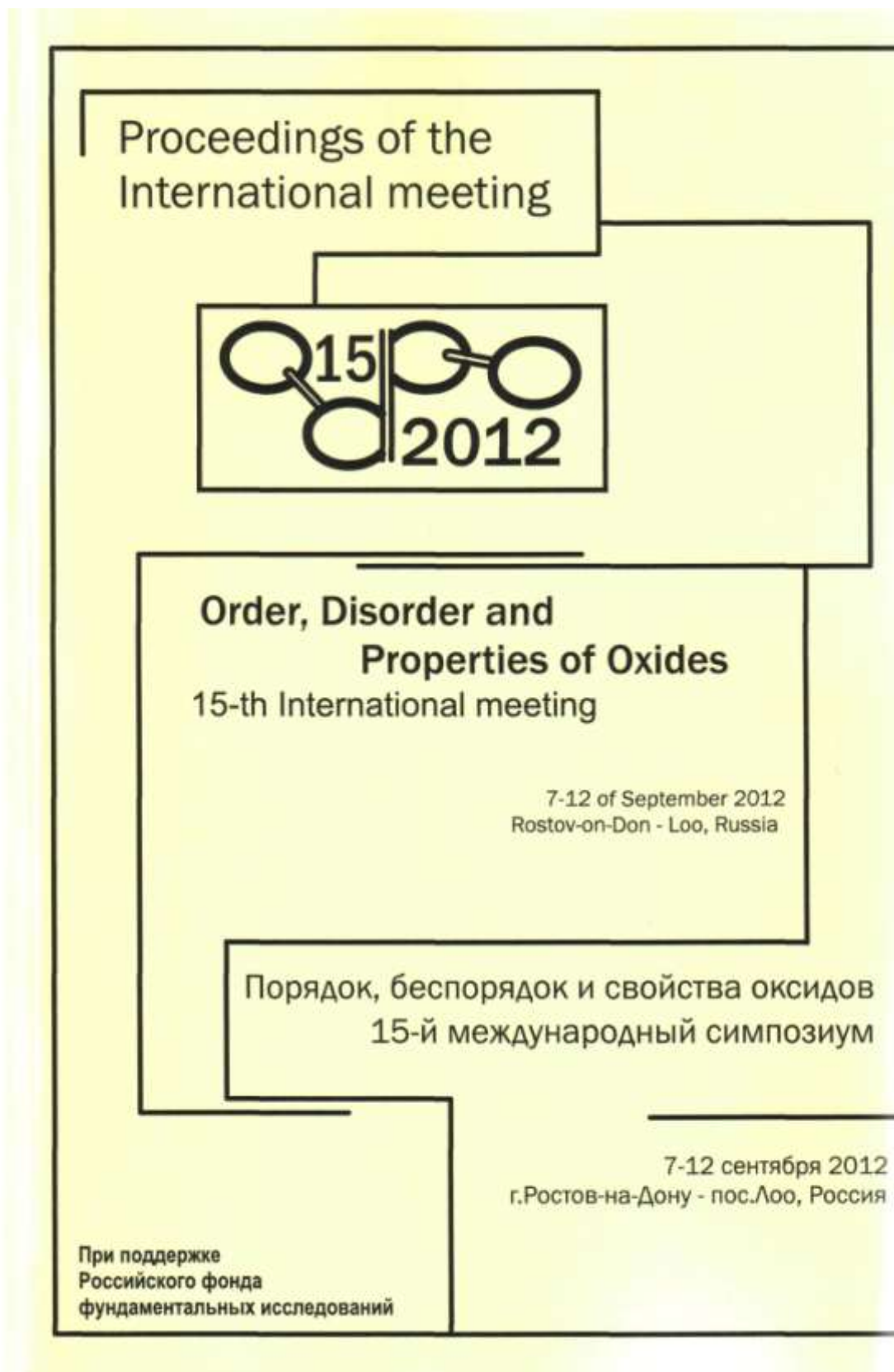
НИР выполнена при поддержке РФФИ и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Список литературы

1. Fisher W., Reck G., Schober T. Structural transformation of the oxygen and proton conductor $Ba_2In_2O_7$ in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 116. P. 211–215.
2. Fisher C.A.J., Islam M.S. Defect, protons and conductivity in brounmillerite-structured $Ba_2In_2O_7$ // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 118. P. 355–363.
3. Speakman S.A., Richardson J.W., Mitchell B.J., Mixture S.T. In-situ diffraction study of $Ba_2In_2O_7$ // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 149. P. 247–259.
4. Schober T., Friedrich J. The oxygen and proton conductor $Ba_2In_2O_7$: Thermogravimetry of proton uptake // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 113–115. P. 369–375.
5. Yoshinaga M., Yamaguchi M., Furuya T., Wang S., Hashimoto T. The electrical conductivity and structural phase transitions of cation-substituted $Ba_2In_2O_7$ // *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 169. P. 9–13.
6. Mohn C.E., Allan N.L., Stolen S. Sr and Ga substituted $Ba_2In_2O_7$: Linking ionic conductivity and the potential energy surface // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 223–228.
7. Jayaraman V., Magrez A., Caldes M., Jobert O., Taulelle F., Rodriguez-Carvajal J., Piffard Y., Brohan L. Characterization of perovskite systems derived from $Ba_2In_2O_7$ Part II: The proton compounds $Ba_2In_{2(1-x)}Ti_{2x}O_{4-3x/2}(OH)_x$ // *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 170. P. 25–32.
8. Berastegui P., Hull S., Garcia-Garcia F.J., Eriksson S.-G. The Crystal Structures, Microstructure and Ionic Conductivity of $Ba_2In_2O_7$ and $Ba(In_xZr_{1-x})O_{7-x/2}$ // *J. of Solid State Chemistry*. 2002. Vol. 164. P. 119–130.
9. Ta T.Q., Tsuji, Yamamura Y. Thermal and electrical properties of $Ba_2In_2O_7$ substituted for In-site by rare earth elements // *J. of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 408–412. P. 253–256.
10. Rolfe, Vannier R.N., Giridharan N.V., Abraham F. Structural and electrochemical characterisation of new oxide ion conductors for oxygen generating systems and fuel cells // *Solid State Ionics*. 2005. Vol. 176. P. 2095–2103.
11. Rolfe, Daviero-Minaud S., Roussel P., Rubbens A., Vannier R.N. A neutron diffraction study of the oxygen diffusion in molybdenum doped $Ba_2In_2O_7$ // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 1986–1995.
12. Shannon R.D. // *Acta Cryst*. 1976. Vol. A32. P. 751–767.

4.3 Ксерокопии опубликованных тезисов докладов

Ксерокопии тезисов, опубликованных в сборнике трудов «XV международного междисциплинарного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов"»



ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ $F \rightarrow O^{2-}$ НА ЛОКАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ $Ba_2In_2O_5$

Н.А. Тарасова, И.Е. Анимина

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Институт естественных наук
620000 г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51
Natalia.Tarasova@urfu.ru

Проведен синтез оксифторидов на основе $Ba_2In_2O_5$, рентгенографически установлена ширина области гомогенности $Ba_{2-x}In_2O_{5-x}F_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$). Методами ИК- и КР-спектроскопии выделены основные колебания связей для оксифторидов на основе $Ba_2In_2O_5$, проведен анализ влияния допанта на локальную структуру.

На сегодняшний день сложные оксиды с перовскитоподобной структурой широко исследуются благодаря их различным прикладным свойствам. В частности, соединения, обладающие дефицитом кислорода в анионной подрешетке изучаются как кислородно-ионные и протонные проводники, которые могут быть использованы в качестве компонентов электрохимических устройств. Максимальный кислородный дефицит реализуется у состава $A_2B_2O_5 = ABO_{2.5}$, структуру которого принято относить к типу браунмиллерита. С целью оптимизации транспортных свойств наиболее полно изучено допирование А- и В-катионных подрешеток [1]. Новым перспективным методом модифицирования структуры является анионное допирование. Близость ионных радиусов кислорода и фтора создает благоприятные предпосылки для получения новых оксифторидных фаз.

В данной работе методом твердофазного синтеза получены оксифториды $Ba_{2-x}In_2O_{5-x}F_x$, рентгенографически определена область гомогенности твердого раствора $0 \leq x \leq 0.3$. Однофазные образцы изоструктурны $Ba_2In_2O_5$ (пр.гр. *Icm*, орторомбическая сингония). Для получения более детальной информации о строении оксифторидов было проведено исследование локальной симметрии ближнего окружения при помощи метода инфракрасной спектроскопии (ИК) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР).

Имеющиеся в литературе сведения для перовскитных и перовскитоподобных структур позволили выделить в ИК-спектрах три группы линий, соответствующие фундаментальным колебаниям [2] (рис.1). В области до 160 см^{-1} фиксировались полосы, относящиеся к колебаниям катионной подрешетки Ba^{2+} в окружении $[InO_4]$, причем наиболее интенсивным являлся сигнал с частотой 145 см^{-1} . Данные сигналы в спектре отделены от колебаний связей O-In-O и In-O энергетической щелью $\sim 200 \text{ см}^{-1}$, что позволяет говорить о слабом взаимодействии групп друг с другом и рассматривать их в первом приближении как независимые друг от друга.

Полоса 390 см^{-1} характеризовала деформационное колебание связи O-In-O, а широкая несимметричная полоса в области $500-570 \text{ см}^{-1}$ – валентное In-O. Полоса валентных колебаний In-O представляла собой две перекрывающиеся полосы с близкими частотами 570 и 500 см^{-1} , которые могут быть обусловлены наличием различных длин связи In-O как результат разного кристаллографического координационного окружения индия (тетраэдрического или октаэдрического). С увеличением концентрации фтора эта полоса валентного колебания уменьшалась по интенсивности и сужалась, причем низкочастотная полоса этого дуплета смещалась в более высокочастотную область, что свидетельствовало об уменьшении длины связи In-O.

Отличительной особенностью спектров оксифторидов по сравнению с $Ba_2In_2O_5$ являлось наличие полосы поглощения 435 см^{-1} , характеризующей валентное колебание связи In-F, интенсивность которой увеличивалась с ростом концентрации фтора. При гидратации она не меняла своего положения.

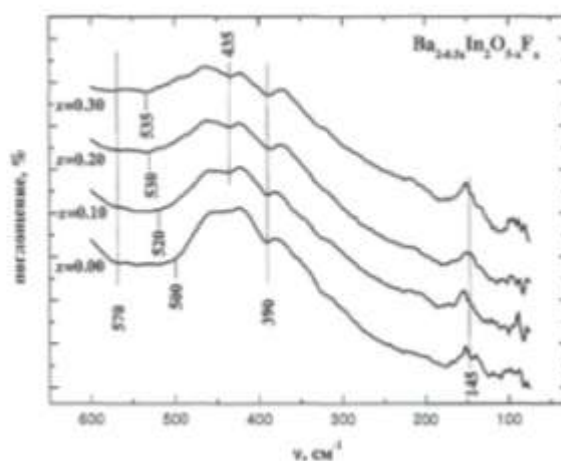


Рис. 1 ИК-спектры твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.3x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$

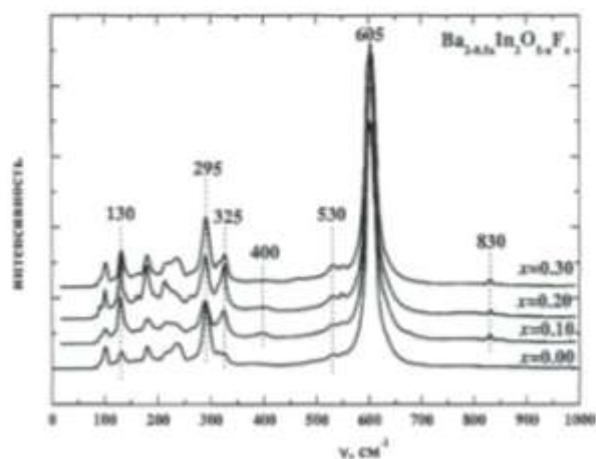


Рис. 2 КР-спектры твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.3x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$

Анализ КР-спектров проводился с использованием экспериментальных спектров, представленных в работах [3-8] для соединений на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, а также для перовскитоподобных сложных оксифторидов [9].

В КР-спектрах $\text{Ba}_{2-0.3x}\text{In}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ (рис. 2) выделено три группы линий. Низкочастотная область ниже 200 см^{-1} принадлежала колебаниям подрешетки щелочноземельного металла и для $\text{Ba}(\text{InO}_4)$ соответствовала частоте 130 см^{-1} [3]. В области средних частот расположены линии, относящиеся к деформационным колебаниям кислородного каркаса системы. Так, сигналы 325 и 295 см^{-1} ранее уже были описаны для структуры индата бария [6] и соответствуют деформационным колебаниям связи O-In-O .

Наиболее интенсивной в спектре являлась линия 605 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям индиевых полиэдров. Близко расположенная линия 530 см^{-1} малой интенсивности также была отнесена этим колебаниям. Различные частоты колебаний связей In-O могут объяснены разным кристаллографическим положением индия. Можно ожидать, что линия 605 см^{-1} как более высокочастотная принадлежит тетраэдрическим колебаниям, а линия 530 см^{-1} – октаэдрическим, так как частоты колебаний связей в тетраэдрических группировках $[\text{InO}_4]$, исходя из меньших межатомных расстояний и больших энергий связей In-O, должны иметь более высокие значения, чем частоты валентных колебаний связей в октаэдрах $[\text{InO}_6]$.

Особенностью спектров оксифторидов по сравнению с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_7$ являлось появление дополнительных сигналов 400 и 830 см^{-1} . При этом пик 400 см^{-1} принадлежал колебанию связи In-F. Появление высокочастотного пика 830 см^{-1} может быть обусловлено только колебаниями связей In-O. Можно полагать, что участие фтора в координационном окружении индия приводило к появлению более короткой связи In-O.

Выводы

* Проведен синтез составов $\text{Ba}_{2-x}\text{In}_2\text{O}_{7-x}\text{F}_x$, рентгенографически определена ширина области гомогенности ($0.5 \leq x \leq 0.3$).

* Методом ИК- и КР-спектроскопии выделены основные колебания связей для оксифторидов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_7$, проанализировано влияние дополнительного сорта ионов в анионной подрешетке:

- присутствие фтора в образцах подтверждено сигналами валентных колебаний связи In-F 435 см^{-1} в ИК-спектрах и 400 см^{-1} в КР-спектрах, интенсивность которых закономерно увеличивается с ростом концентрации допанта;

- рост колебательных частот в ряду твердых растворов свидетельствует об увеличении упругости связи In-O и является общим эффектом влияния фтора;

- наличие двух сигналов в области валентных колебаний связи In-O подтверждает нахождение атомов индия в разных кристаллографических позициях.

НИР выполнена при поддержке гранта РФФИ №10-03-01149а, Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы и конкурса на проведение научных исследований УрФУ.

Список литературы

- [1]. K. Kakinuma, H. Yamamura, T. Atake // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, V.69, P.897 (2002)
- [2]. C. Tenailleau, A. Pring, S.M. Moussa, Y. Liu, R.L. Withers, S. Tarantino, M. Zhang, M.A. Carpenter // *Journal of Solid State Chemistry*, V.178, P. 882 (2005)
- [3]. M. Karlsson, I. Ahmed, A. Matic, S. G. Eriksson // *Solid State Ionics*, V.181, P.126 (2010)
- [4]. A. Rolle, S. Daviero-Minaud, P. Roussel, A. Rubbens, R.N. Vannier // *Solid State Ionics*, V.179, P.771 (2008)
- [5]. J.F. Shin, A. Orera, D.C. Apperley, P.R. Slater // *Journal of Materials Chemistry*, V.21, P. 874 (2011)
- [6]. J.F.Q. Rey, F.F. Ferreira, E.N.S. Muccillo // *Solid State Ionics*, V.179, P.1029 (2008)
- [7]. K. Kakinuma, T. Waki, H. Yamamura, T. Atake // *Journal of the Ceramic Society of Japan*, V.117, P.529 (2009)
- [8]. F.V. Motta, R.C. Lima, A.P.A. Marques, E.R. Leite, J.A. Varela, E. Longo // *Materials Research Bulletin*, V.45, P.1703 (2010)
- [9]. R.W. Luth // *American Mineralogist*, V.73, P. 297 (1988)

ВЛИЯНИЕ ПОЛИАНИОННОГО ЭФФЕКТА НА ПОДВИЖНОСТЬ ИОННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

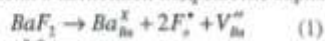
Н.А. Тарасова, И.Е. Анимица

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Институт естественных наук
620000 г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51
Natalia.Tarasova@ufu.ru

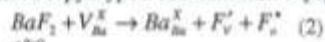
Проведен синтез твердых растворов $Ba_{2-0.3x}In_2O_{3-0.3x}F_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$) и $Ba_2In_2O_{3-0.2y}F_y$ ($0 \leq y \leq 0.24$). Осуществлено комплексное исследование транспортных свойств оксифторидов в широкой области T , pO_2 , pH_2O . Установлено влияние анионного допирования на подвижность кислорода и протонов как результат полианионного эффекта.

В последние годы одной из актуальных задач химического материаловедения является поиск новых керамических материалов с заданными свойствами для использования в различных электрохимических устройствах. Среди них особое место занимают протонные электролиты, так как протон как носитель заряда в силу своей специфики способен проявлять высокую подвижность, тем самым обеспечивая значимый уровень транспортных свойств. Среди сложнooksидных соединений, проявляющих протонную проводимость, перспективными являются фазы со структурой перовскита или производной от нее. Индат бария $Ba_2In_2O_5$ характеризуется наличием 1 моль вакансий кислорода в структуре, что позволяет проявлять ему значительный уровень кислородно-ионной и протонной проводимости. Высокая толерантность его структуры позволяет проводить замещение атомов исходной оксидной матрицы на атомы иного радиуса или валентности. Введение в анионную подрешетку ионов другой природы может значительным образом повлиять на подвижность ионов кислорода и, как следствие, протонов. То есть, в конечном итоге, на величину кислородно-ионной и протонной проводимости.

В работе было осуществлено частичное замещение ионов кислорода на фторид ионы ($F^- \rightarrow O^{2-}$) в индате бария $Ba_2In_2O_5$ по двум механизмам. С одной стороны, введение фтора не приводило к изменению количества вакансий кислорода, но сопровождалось образованием вакансий в катионной подрешетке бария: $Ba_{2-0.3x}(V_{Ba})_{0.3x}In_2O_{3-0.3x}F_x$ (уравнение 1):



С другой стороны, введение фтора обуславливало уменьшение анионных вакансий в исходной структуре в соответствии с формулой $Ba_2In_2O_{3-0.2y}F_y(V_o)_{1-0.2y}$ (уравнение 2):



Рентгенографически установлены области гомогенности твердых растворов: $Ba_{2-0.3x}In_2O_{3-0.3x}F_x$ ($0 \leq x \leq 0.30$) и $Ba_2In_2O_{3-0.2y}F_y$ ($0 \leq y \leq 0.24$). Однофазные образцы изоструктурны $Ba_2In_2O_5$ (пр.гр. *Ictm*, орторомбическая сингония).

Проведено исследование температурных зависимостей общей электропроводности в атмосферах различной влажности. Исследована зависимость электропроводности от парциального давления кислорода ($pO_2=0.21 \cdot 10^{-30}$ атм) в интервале температур 500-1000°C. Методом поляризационных измерений определены числа переноса фтора. Произведена дифференциация общей проводимости на ионную (кислородную и фтор-ионную) и электронную.

На основании проведенных исследований было установлено, что введение малых концентраций фтора в структуру сложных оксидов приводит к резкому увеличению электропроводности. То есть, вне зависимости от механизма введения фтора и степени упорядочения вакансий в исходной матрице, для всех исследуемых составов прослеживалась общая тенденция роста проводимости при малых концентрациях допанта. Наличие максимума ионной проводимости твердых растворов с двумя сортами подвижных анионов может быть

определен как полианионный эффект (по аналогии с известным эффектом для катионных проводников, но имеющим противоположную тенденцию).

Для анализа факторов, определяющих данную зависимость был проведен анализ подвижности кислорода. Подвижность вакансий кислорода была рассчитана согласно уравнению 3:

$$\sigma_{V_{O^2}} = Z \cdot e \cdot c_{V_{O^2}} \cdot \mu_{V_{O^2}} \quad (3)$$

где Z - абсолютная величина заряда; $c_{V_{O^2}}$ - концентрация вакансий кислорода, ($1/\text{см}^3$);

$\mu_{V_{O^2}}$ - их подвижность, ($\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$).

Концентрация вакансий кислорода для твердых растворов $\text{Ba}_{2.475}[\text{V}_{0.53}\text{In}_{0.25}\text{In}_2\text{O}_{7.4}\text{F}_x[\text{V}_x]]$ неизменна, для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{7.475}\text{F}_3[\text{V}_{0.14.57}]$ она уменьшается с ростом концентрации допанта и определяется как (1-0.5y).

Как видно из концентрационных зависимостей подвижности вакансий кислорода (рис.1), наибольшая подвижность кислорода наблюдалась для составов с малыми добавками фтора ($x=0.1$ и $y=0.02$). При этом максимумы на кривых подвижности совпадали с максимумами, наблюдаемыми на концентрационных зависимостях ионной проводимости. То есть, малые концентрации фтора приводят к увеличению подвижности кислородных вакансий и, соответственно, к росту значений кислородно-ионной проводимости.

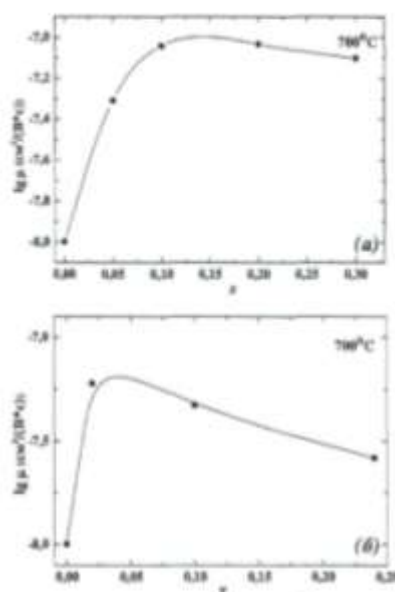


Рис.1 Концентрационные зависимости подвижностей вакансий кислорода при 700°C для твердых растворов $\text{Ba}_{2.475}\text{In}_2\text{O}_{7.4}\text{F}_3$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{7.475}\text{F}_3$ (б)

Поскольку динамика кислородной подрешетки влияет на подвижность протонов, то концентрационные зависимости подвижности протонных носителей твердых растворов $\text{Ba}_{2.475}\text{In}_2\text{O}_{7.4}\text{F}_3$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{7.475}\text{F}_3$ показали рост для тех же концентраций фтора (рис. 2).

Эффект влияния допанта (F) на подвижность ионных носителей тока (O^{2-} , H^+) может быть объяснен с точки зрения электростатического взаимодействия. Появление в одной подрешетке двух сортов подвижных анионов неизбежно приводит к дополнительным эффектам электростатического отталкивания, что и обуславливает рост подвижности. Эта причина

является наиболее универсальной, поэтому поланионный эффект проявляется для систем с различной степенью упорядочения вакансий кислорода. Именно это обстоятельство позволяет рекомендовать метод анионного допирования как общий способ улучшения транспортных характеристик кислородно-ионных и протонных проводников.

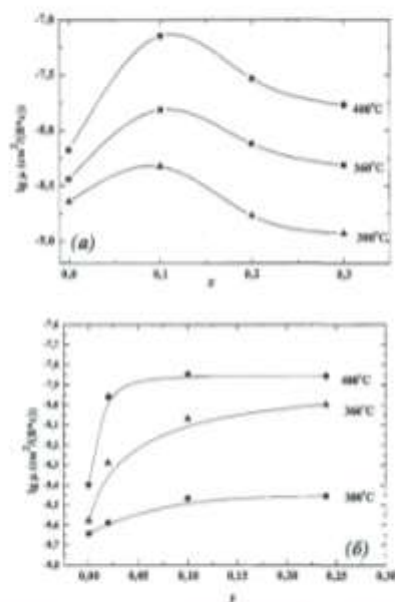


Рис.2 Концентрационные зависимости подвижностей протонов для твердых растворов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5.5}\text{F}_x$ (а) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ (б)

Выводы

* Осуществлен синтез составов $\text{Ba}_{2-0.5x}\text{In}_2\text{O}_{5.5}\text{F}_x$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$, рентгенографически определены области гомогенности: $0 \leq x \leq 0.30$, $0 \leq y \leq 0.24$.

* Проведено комплексное исследование транспортных свойств полученных оксифторидов в широкой области температур, $p\text{O}_2$, $p\text{H}_2\text{O}$. Осуществлена дифференциация общей проводимости на ионную (кислородную и фтор-ионную) и электронную.

* Выполнен анализ подвижности кислородной подрешетки. Установлено, что небольшие добавки более подвижного аниона (ионов F) способствуют увеличению подвижности кислорода в сухой атмосфере и протонов во влажной как результат дополнительных эффектов отталкивания ионов разной природы в анионной подрешетке.

* Используемый в работе метод анионного допирования может быть рекомендован как общий способ улучшения транспортных характеристик кислородно-ионных и протонных проводников.

НИР выполнен при поддержке гранта РФФИ №10-03-01149а, Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы и конкурса на проведение научных исследований УрФУ.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Ba_2In_{2-x}W_xO_{3-3x/2}$ ПРИ СТАБИЛИЗАЦИИ РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРЫ. ВОЗМОЖНОСТЬ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

К.Г. Белова, И.В. Спесивцева, Н.А. Кочетова, И.Е. Анимица

Институт естественных наук, УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
620083 г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51
kaji@mail.ru

Изучены твердые растворы $Ba_2In_{2-x}W_xO_{3-3x/2}$. Установлено, что при увеличении содержания допанта происходит разупорядочение кислородных вакансий, в результате чего стабилизируется структура дефектного перовскита и фазовый переход «порядок-беспорядок» исчезает. Показано, что исследуемые твердые растворы способны к обратимому взаимодействию с парами воды, при этом с увеличением параметра x количество внедряющейся воды уменьшается. Анализ температурных зависимостей электропроводности показал, что при увеличении x происходит сглаживание и полное исчезновение скачка проводимости, сопровождающего фазовый переход для $Ba_2In_2O_3$. По результатам измерений электропроводности от pO_2 для $Ba_2In_{2-x}W_xO_{3-3x/2}$ установлено, что данные твердые растворы имеют смешанную ионно-электронную проводимость, причем с ростом содержания вольфрама вклад электронной составляющей p -типа увеличивается. Ионная проводимость в сухой атмосфере определяется кислородно-ионным переносом, а в атмосфере с более высоким содержанием паров воды появляется также протонная составляющая. Керамика на основе $Ba_2In_{2-x}W_xO_{3-3x/2}$ была успешно протестирована в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора.

Одним из актуальных направлений химии твердого тела является поиск твердых электролитов с высокотемпературной протонной проводимостью, что вызвано возможностью практического использования подобного рода соединений в электрохимических устройствах, таких как газовые сенсоры, определяющие влажность атмосферы, а также присутствие и концентрацию водорода и водородосодержащих газов.

Сложные оксиды со структурой перовскита или производной от нее – наиболее перспективный класс соединений, обладающих протонной проводимостью. Возможность возникновения протонных дефектов в этих соединениях связана с наличием вакантных позиций кислорода, которые либо задаются введением акцепторного допанта, либо обуславливаются особенностями структуры. Так, хорошо известен сложный оксид $Ba_2In_2O_3$, который в сухой атмосфере проявляет преимущественно кислородно-ионную проводимость, во влажной атмосфере – протонную. Поскольку вакансии кислорода в структуре браунмиллерита упорядочены, высоких значений проводимости не достигается. Однако при температурах выше 930°C происходит переход от структуры браунмиллерита к структуре дефектного перовскита, сопровождающийся разупорядочением вакансий и увеличением проводимости [1-4]. В связи с этим, представляет интерес стабилизация разупорядоченной структуры до более низких температур, при которых образуются протонные дефекты, и проявляется протонный перенос. Одним из эффективных способов стабилизации является гетеровалентное допирование [5-9].

В настоящей работе твердофазным методом были получены образцы на основе $Ba_2In_2O_3$, где часть позиций индия замещена на вольфрам, состава $Ba_2In_{2-x}W_xO_{3-3x/2}$, с $x = 0.1 - 0.67$. Рентгенографически установлено, что введение в подрешетку индия более высокозарядных ионов приводит к уменьшению количества вакансий кислорода вследствие зарядовой компенсации, что в свою очередь, способствует стабилизации разупорядоченной модификации. Меньший радиус иона W^{6+} также способствует статистическому распределению вакансий. В связи с этим стабилизация разупорядоченной модификации происходит при меньших количествах добавки: состав с $x=0.1$ имеет орторомбическую симметрию, с $x=0.2$ – тетрагональную, а с $x=0.33$ – кубическую.

Изучен процесс гидратации и определено количество воды, входящее в структуру. Данные термогравиметрии и масс-спектрометрии показали, что все образцы способны к высокотемпературному взаимодействию с парами воды по диссоциативному механизму. Вода

обратимо внедряется в структуру образцов в температурном интервале 300-450°C. Степень гидратации уменьшается при увеличении содержания допанта, что обусловлено сокращением количества вакансий кислорода за счет зарядовой компенсации. По результатам ИК-спектроскопии вода в структуре твердых растворов находится в форме кристаллографически неэквивалентных OH-групп.

Были проведены исследования проводимости при варьировании температуры ($T=300-1000^\circ\text{C}$) и парциального давления кислорода ($p\text{O}_2=0.2\cdot 10^{-18}$ атм.) в сухой ($p\text{H}_2\text{O}=3\cdot 10^{-5}$ атм.) и влажной ($p\text{H}_2\text{O}=2\cdot 10^{-2}$ атм.) атмосферах. На рисунке 1 показаны температурные зависимости общей электропроводности образцов.

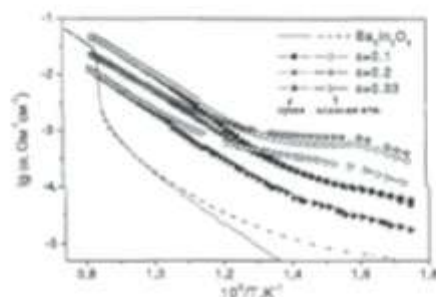


Рис.1 – Температурные зависимости электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5-3x/2}$ в сухой и влажной атмосферах

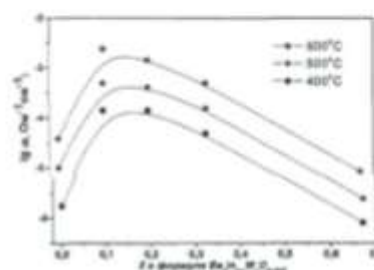


Рис. 2 – Зависимость электропроводности от состава твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5-3x/2}$ в сухой атмосфере

Для твердых растворов с малым содержанием вольфрама наблюдается значимое увеличение проводимости в сравнении с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Для состава с $x=0.1$, который при комнатной температуре характеризуется орторомбической симметрией структуры, на зависимости в области 600-650°C наблюдается незначительный перегиб, вероятно, отражающий структурный переход «порядок-беспорядок» (переход сильно смещен в низкотемпературную область относительно $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$). Для остальных составов, изначально имеющих более высокую симметрию, подобных эффектов не проявляется. Наибольшая величина проводимости достигается для составов с $x=0.1, 0.2$ (рис. 2), что, вероятно, связано с увеличением симметрии структуры, приводящей к ратупорядоченно вакансий, и, как следствие, к росту подвижности носителей тока – ионов кислорода. Однако, при дальнейшем увеличении x (при $x>0.2$) происходит существенное уменьшение концентрации вакансий, что снижает подвижность ионов кислорода, и общая электропроводность падает. Минимальным значением электропроводности характеризуется состав с $x=0.67$, который имеет полностью комплектную подрешетку кислорода.

Влияние влажности атмосферы начинает сказываться при температурах ниже 700°C и проявляется в существенном увеличении общей электропроводности (на $\sim 1.5 - 2$ порядка величины) (рис. 1). Принимая во внимание возможность диссоциативного внедрения воды в структуру исследуемых твердых растворов с образованием протонных дефектов, можно предполагать, что наблюдаемое увеличение электропроводности во влажной атмосфере обусловлено появлением протонного переноса.

Анализ электропроводности от парциального давления кислорода в атмосфере позволил выделить парциальные вклады проводимости. Установлено, что все твердые растворы имеют смешанную ионно-электронную проводимость с вкладом электронной составляющей p -типа. Анализируя вид полученных зависимостей $\lg \sigma - \lg p\text{O}_2$ в атмосферах различной влажности (рис.3), можно предполагать, что твердые растворы с малым x являются, как и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, смешанными ионно-электронными проводниками, с преобладающим вкладом ионной проводимости (рис. 4). Однако, с повышением содержания вольфрама происходит уменьшение ионного вклада в проводимость, состав $\text{Ba}_2\text{In}_{1.33}\text{W}_{0.67}\text{O}_5$ характеризуется уже преобладающим вкладом электронной проводимости.

Ионная составляющая проводимости всех твердых растворов в сухой атмосфере определяется кислородно-ионным переносом.

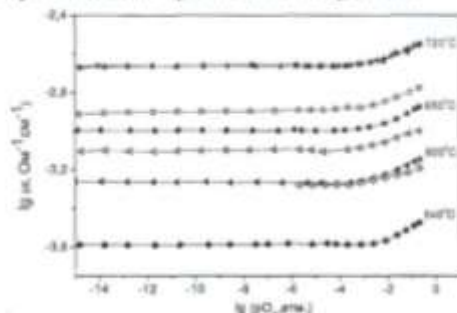


Рис. 3 – Зависимости общей проводимости $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ от $p\text{O}_2$ в сухой (закрытые значки) и влажной (открытые значки) атмосфере

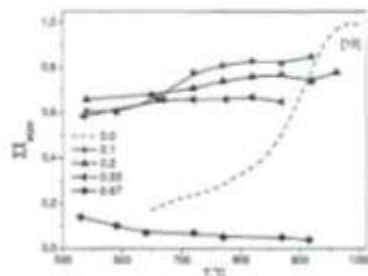


Рис. 4 – Температурные зависимости ионных чисел переноса $\text{Ba}_2\text{In}_{2.4}\text{W}_{0.6}\text{O}_{5.15/2}$ в сухой атмосфере при $p\text{O}_2=0.21$ атм.

Во влажной атмосфере ниже 800°C для всех составов наблюдается увеличение общей проводимости, а также ионных чисел переноса, которые приближаются к 1 (рис. 5), что связано с ростом ионной составляющей проводимости из-за появления более подвижных протонных носителей заряда. Для состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.1}$ была проведена дифференциация проводимости и проанализировано изменение парциальных вкладов с температурой (рис. 6). Видно, что ниже 600°C общая проводимость обусловлена преимущественно переносом протонов.

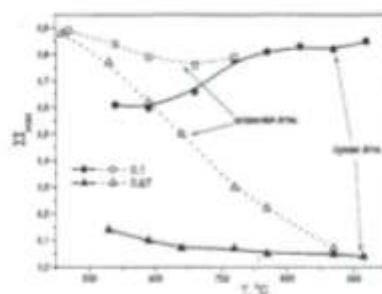


Рис. 5 – Температурная зависимость ионных чисел переноса $\text{Ba}_2\text{In}_{2.4}\text{W}_{0.6}\text{O}_{5.15/2}$ при $p\text{O}_2=0.21$ атм. в сухой и влажной атмосферах

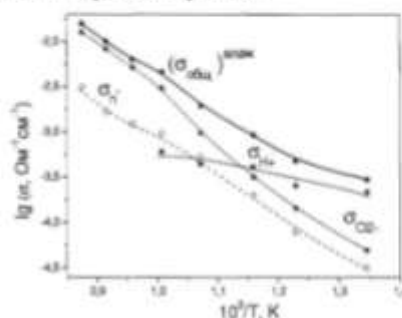


Рис. 6 – Температурная зависимость парциальных проводимостей образца $\text{Ba}_2\text{In}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{5.1}$

Для тестовых испытаний керамики в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора резистивного типа был выбран состав $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$, поскольку он обладает высокой проводимостью и не претерпевает фазовых переходов. Измерения проводили в температурном интервале $300\text{--}600^\circ\text{C}$ и диапазоне $p\text{H}_2\text{O}=3.2\cdot 10^{-5}\text{--}2.5\cdot 10^{-2}$ атм. Исследуемый образец показал стабильные, воспроизводимые характеристики и высокую чувствительность (рис. 7): после установления требуемого $p\text{H}_2\text{O}$ время отклика не превышает 5 минут. Наблюдалась хорошая обратимость значений электропроводности при смене парциального давления паров воды с большего на меньшее и в обратном направлении. Полученные результаты показывают, что керамика на основе $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ может быть перспективна в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора резистивного типа.

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Я.В. Филликова, И.Е. Анимина

Институт естественных наук, УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, г. Екатеринбург пр. Мира, д.19
filinkova_uli@mail.ru

В данной работе получены твердые растворы на основе перовскитоподобного сложного оксида $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ при частичном замещении $\text{F} \rightarrow \text{O}^{2-}$. Твердые растворы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$, где $0 \leq x \leq 0.4$, характеризовались кубической структурой двойного перовскита, пр.гр. $Fm\bar{3}m$. На основе термогравиметрических и спектроскопических исследований установлено, что в атмосфере высокой влажности все составы способны к диссоциативному поглощению воды, что дает основания предполагать реализацию протонного переноса. При гидратации допированных образцов фазовый переход, характерный для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ не сохранялся. Анализ температурных зависимостей электропроводности в атмосферах различной влажности показал, что величина общей проводимости составов, допированных фтором, превышает значения для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ во всем исследуемом интервале температур как результат увеличения подвижности кислорода и протонов.

В настоящее время в связи с активным развитием концепций водородной энергетики всё большую актуальность приобретает задача получения фаз, обладающих высоким уровнем протонной проводимости. В этом отношении большой интерес представляют перовскитоподобные сложные оксиды, протонная проводимость в которых обусловлена значительной степенью разупорядоченности кислородной подрешетки, что, в свою очередь, способствует появлению протонных дефектов в структуре в атмосфере высокой влажности.

Среди соединений данного класса одним из наиболее перспективных и хорошо изученных составов является сложный оксид $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{V}_0^{\bullet}]_x$ (V_0^{\bullet} - структурная вакансия кислорода), обладающий кубической структурой двойного перовскита (пр.гр. $Fm\bar{3}m$). Установлено, что данный состав характеризуется достаточно высокими значениями кислородной проводимости в сухой атмосфере, а также значительным откликом на пары воды при смене влажности и появлением протонного вклада проводимости при температурах ниже 500°C [1-3]. Поглощение больших количеств воды (1 моль H_2O на формульную единицу) сопровождается структурно-химической трансформацией, в результате которой образуется гидроксо-фаза $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, обладающая более низкой моноклинной симметрией с пространственной группой $P2_1/n$ [1, 3]. Образование кристаллографически неэквивалентных OH^- -групп приводит к формированию протонных дефектов, проявляющих различную подвижность. Наличие фазового перехода при гидратации является неблагоприятным фактором с точки зрения практического использования фазы, поэтому важно при сохранении значимого уровня протонной проводимости найти способы его устранения.

С целью поиска составов, обладающих улучшенными транспортными характеристиками, используются различные типы допирования сложного оксида $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [4-8]. В настоящее время наиболее полно изучено изо- и гетеровалентное допирование А- и В-катионных подрешеток, выявлена роль допанта в изменении геометрических и энергетических характеристик химической связи, а также его влияние на величину формирующейся электролитической проводимости.

Однако, возможно осуществление и другого типа замещения, при котором в анионную подрешетку вводятся ионы другой природы. Можно полагать, что близость ионных радиусов кислорода и фтора ($r(\text{O}^{2-})=1.35\text{\AA}$, $r(\text{F}^-)=1.29\text{\AA}$ [9]) создает благоприятные предпосылки для синтеза новых оксифторидных фаз, обладающих перовскитоподобной структурой. Данный подход может привести к изменению энергии связи «анион-водород», что в свою очередь скажется на подвижности протонов, а значит и на величине протонной проводимости.

В рамках данной работы получены фтор-замещенные составы на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ при частичном гетеровалентном замещении $\text{F} \rightarrow \text{O}^{2-}$ по механизму, предполагающему уменьшение концентрации вакансий кислорода $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x[\text{V}_0^{\bullet}]_{1-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.4$).

Рентгенографические исследования показали, что все образцы являются однофазными и характеризуются кубической структурой двойного перовскита (пр.гр. $Fm\bar{3}m$). Рентгенограммы ряда составов из области гомогенности представлены на рис.1. При увеличении концентрации F параметры и объем элементарной ячейки остаются практически неизменными, что можно объяснить близостью размерных характеристик ионов F и O^{2-} .

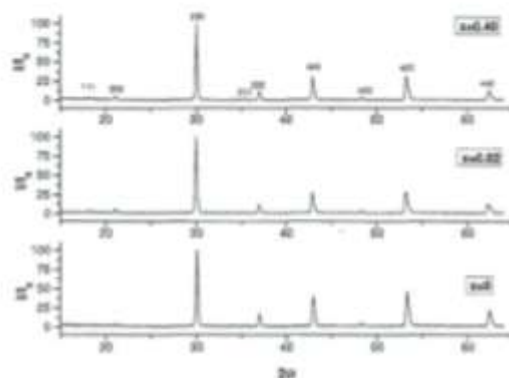


Рис. 1. Эволюция рентгенограмм ряда составов $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-4.5x}F_x$ при увеличении содержания F

Установлено, что все образцы способны к диссоциативному поглощению паров воды из газовой фазы. По данным ТГ основная потеря массы наблюдается в температурном интервале 250–700 °С, что, согласно данным масс-спектрометрии соответствует удалению воды из матрицы сложного оксида. Выделения таких летучих компонентов, как NH_3 , CO_2 и O_2 , не наблюдалось. По данным дифференциально-сканирующей калориметрии потеря массы сопровождается эндотермическим эффектом (рис.2). Кроме того, при увеличении концентрации допанта, предельная степень гидратации образцов закономерно уменьшается, что хорошо согласуется с механизмом образования данных твердых растворов, предполагающим уменьшение концентрации вакансий кислорода.

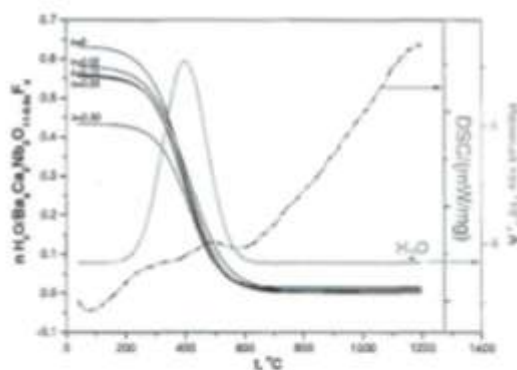


Рис. 2. Данные синхронного термического анализа для твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-4.5x}F_x$

Кроме того, установлено, что в отличие от недопированного образца $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, при гидратации F-замещенных составов фазовый переход не реализовался, что, вероятно, обусловлено меньшими степенями гидратации.

Формы кислородно-водородных групп в структуре гидратированных образцов определены по данным ИК-спектроскопии. Вода в структуре твердых растворов находится в форме OH-групп. Полос, относящихся к колебаниям групп H_2O и H_3O^+ , зафиксировано не было (рис. 3).

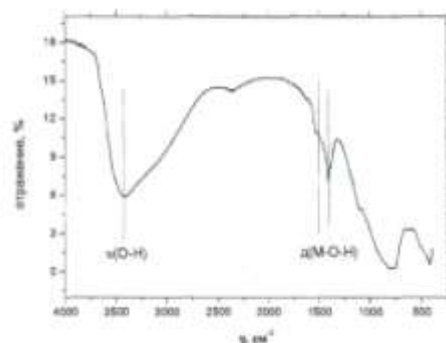


Рис. 3. ИК-спектр для состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10.5}\text{F}_{0.1}$

Исследования электропроводности при вариации температуры проводили в атмосферах различной влажности. Парциальное давление паров воды ($\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$) задавали последовательным пропусканием воздуха, предварительно очищенного от CO_2 , либо через порошок P_2O_5 – сухая атмосфера ($\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-6}$ атм.), либо через насыщенный раствор KBr – влажная атмосфера ($\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм.). На рисунке 4 представлены температурные зависимости электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$. Влияние влажности на величину общей электропроводности начинает проявляться при температурах ниже 600°C . Видно, что электропроводность фтор-замещенных составов в области $T \leq 600^\circ\text{C}$ значительно возрастает по сравнению с недопированным образцом.

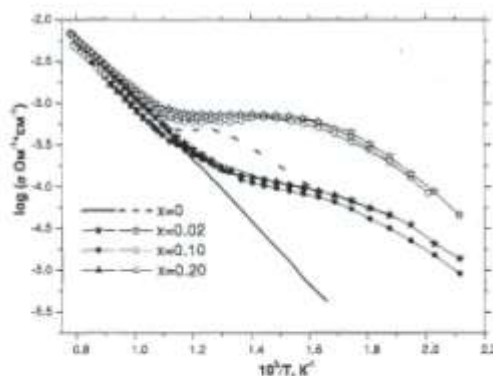


Рис. 4. Температурные зависимости общей электропроводности твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ в сравнении с $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в сухой (закрытые значки) и влажной (открытые значки) атмосферах

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения исследований по IV этапу проведено обобщение результатов предыдущих этапов работ. На основании анализа научных информационных источников установлено, что несмотря на большое количество исследований электрических свойств соединений на основе индата бария, существенная часть измерений выполнялась без контроля парциального давления паров воды. Соответственно, не рассматривалось влияния изо- и гетеровалентного замещения на проводимость во влажной атмосфере, то есть на величину протонной составляющей проводимости. Большой интерес представляет и ранее не описанное анионное допирование кислородной подрешетки, такое, как замещение ионов кислорода на фторид-ионы. Таким образом, на основании проведенного анализа научной литературы были осуществлены выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований, разработан план проведения исследований.

На основании разработанного плана были проведены экспериментальные исследования, включающие синтез выбранных для исследования соединений, их рентгенографическую аттестацию. Методом твердофазного синтеза были получены образцы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ при катионном допировании, где часть позиций In^{3+} была замещена на ионы Al^{3+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , и W^{6+} , а так же образцы, полученные при анионном замещении $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{F}^-$.

На следующем этапе работ была проведена комплексная аттестация сложно-оксидных материалов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$ (где $\text{M}=\text{Al}$, Nb , Ta , W) и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5-0.5y}\text{F}_y$ по транспортным свойствам. На основании полученных результатов был выделен наиболее перспективный состав в качестве материала для газового сенсора.

Выбранный состав $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ был получен методом твердофазного синтеза, рентгенографически доказана его однофазность. Проведена комплексная аттестация по транспортным свойствам. Термогравиметрически подтверждена способность состава к диссоциативному поглощению паров воды из газовой фазы. Осуществлено испытание полученных соединений в качестве материала для газового сенсора. Показано, что керамика на основе $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{5.3}$ быстро и обратимо реагирует на изменение $p\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере, что обуславливает перспективность ее использования в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора.

Научные результаты были представлены на международной конференции, по результатам которых опубликованы сборники трудов. Также результаты ПНИР опубликованы в Международном научном журнале «Альтернативная энергетика и экология», 2012, №1 и "Журнале физической химии", 2012, том 86, № 8.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Prasanna T.R. Energetics of the oxygen vacancy order-disorder transition in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [Text] / T.R. Prasanna, A. Novrotsky // J. Mater. Res. - 1993. - V.8. - № 7. - P.1484-1486.
2. Speakman S.A. In-situ diffraction study of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [Text] / S.A. Speakman, J.W. Richardson, B.J. Mitchell, S.T. Mixture // Solid State Ionics. - 2002. - V.149. - P.247-259.
3. Smyth D. M. Effects of dopants on the properties of metal oxides [Text] / D. M. Smyth // Solid State Ionics. – 2000. – V. 129. – P. 5-12.
4. Анимица, И.Е. Высокотемпературные протонные проводники на основе перовскитоподобных сложных оксидов со структурным разупорядочением кислородной подрешетки : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / И. Е. Анимица ; Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б. Н. Ельцина ; науч. консультант А. Я. Нейман. — Екатеринбург : [б. и.], 2011. — 296, [7] с. : ил., табл. — Библиогр.: с. 279-303.